

I263647



申請日期	2000, 10, 9
案 號	89121103
類 別	C08F > 85/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

0016267

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	多層構造聚合物及其製法及用途
	英 文	MULTIPHASE STRUCTURED POLYMER PARTICLES, METHOD OF MANUFACTURING SAME, AND USES THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1.成瀬達也 4.山下 隆 2.干場孝男 5.加藤雄一 3.寺田和俊
	國 籍	1-5 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1.新潟縣北蒲原群中条町倉敷町 2 番 28 號 株式會社クラレ 內 2.同上所 3.茨城縣つくば市(筑波市)御幸が丘 41 番地 株式會社クラレ 內 4-5 同上所
	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621 番地
	代 表 人 姓 名	和久井康明

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
1999 年 10 月 12 日特願平 11-289329 號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於多層構造聚合物粒子，以及該多層構造聚合物粒子之製法和用途。具體言之，本發明係關於一種多層構造聚合物粒子，包含內部含有相鄰而彼此單體組成份不同之至少二橡膠成份層(I)，和至少在最外部具有熱塑性樹脂層(II)，形成橡膠成份層(I)的單體混合物(i)符合特定條件等時，可呈現各種卓越性能，不但柔軟性優良，透明性極優，連彈性恢復性(低永久歪特性)。本發明並涉及此種多層構造聚合物粒子之製法，以及由該多層構造聚合物粒子製成的成型用材料，及薄膜或薄片。

2. 相關技藝之說明

多層構造聚合物粒子，亦稱皮芯型聚合物，具有內部含橡膠成份構成層，最外部含熱塑性樹脂成份構成層之構造，可用聚氯乙烯、聚酯、丙烯酸系樹脂等熱塑性樹脂改質物等，已知其中也用韌性改質劑。見美國專利4730023，3808180，38434753號，以及日本專利特開平5-17654號公報。

可是，以賦予韌性為目的所用之多層構造聚合物粒子，在單獨成型時，可得柔軟性優良的成型品，惟因構成最外層的熱塑性樹脂成份少，成型性不佳，缺乏實用性。此外，該多層構造聚合物粒子之熱塑性樹脂成份多，成型性良好時，有損柔軟性，也會降低彈性恢復性(低

五、發明說明(2)

永久歪特性)。

再者，多層構造聚合物粒子目的在於獲得良好透明性，一般而言形成該多層構造聚合物粒子的各層折射率要一致，若為恢復受到犧牲的柔軟性，而降低橡膠成份層的玻璃化溫度，則很難求得各層折射率一致，得不到透明性良好的產品。

發明概述

本發明之目的，在於提供一種多層構造聚合物粒子，可維持良好的成型性，而其本身做為成型品時，可賦予彈性恢復性(低永久歪特性)和透明性均優的成型品。本發明另一目的，在於提供該多層構造聚合物粒子之製法。本發明又一目的，在於提供該多層構造聚合物粒子之成型用途。

本發明人等為解決上述課題，進行種種研討，發現若構成多層構造聚合物粒子最外層的熱塑性樹脂成份之分子量，該粒子的平均粒徑，以及構成橡膠成份層的單體對水的溶解度等，符合特定條件時，可發揮優良的彈性恢復性和透明性，一再研究結果，終於完成本發明。

按照本發明，上述目的之一可藉提供一種多層構造聚合物粒子達成(以下，此種多層構造聚合物粒子有時稱為「多層構造聚合物粒子(A)」，其特徵為：

(1)內部具有至少二層下列橡膠成份層(I)，且最外部具有至少一層下列熱塑性樹脂成份層(II)，由三層以上構成多層構造聚合物；

五、發明說明(3)

(2)橡膠成份層(I)係由丙烯酸酯 50~99.99 重量%，與該丙烯酸酯共聚性之其他單官能性單體 49.99~0 重量%，以及多官能性單體 0.01~10 重量%組成的單體混合物(i)，共聚合形成的聚合物層，橡膠成份層(I)當中至少有二層相鄰，彼此有不同的單體單位組成；

(3)熱塑性樹脂成份層(II)係由異丁烯酸酯 40~99 重量%，以及與該異丁烯酸酯共聚性之其他單體 60~1 重量%組成的單體混合物(ii)，共聚合形成的聚合物層；

(4)構成熱塑性樹脂成份層(II)當中位於最外層的聚合物，按 GPC 法測得數平均分子量在 30,000 以下；

(5)橡膠成份層(I)總重量與熱塑性樹脂成份層(II)總重量之比，層(I)/層(II)在 30/70~80/20 範圍內；

(6)平均粒徑在 150nm 以下；

(7)構成橡膠成份層(I)的諸層當中，全部相鄰層裡形成最內部起第 n 層的單體混合物對水之溶解度 A_n ，以及形成鄰接第 n+1 層的單體混合物對水之溶解度 A_{n+1} ，相差絕對值在 0.36 以下。

(其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20℃ 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和， A_{n+1} 表示形成第 n+1 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20℃ 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和。)

(8)橡膠成份層(I)所含任一層折射率 $nd(I)$ ，和熱

五、發明說明(4)

塑性樹脂成份層(Ⅱ)所含任一層折射率 $n_d(Ⅱ)$ 的絕對值，在全層組合中均在 0.005 以下者。

按照本發明，上述目的之一可藉提供一種多層構造聚合物粒子之製法達成。

(1)此多層構造聚合物粒子之製法特徵為將形成橡膠成份層(I)的聚合反應步驟(a)，和形成熱塑性樹脂成份層(Ⅱ)的聚合反應步驟(b)，按規定順序進行，從中心向外部依次形成諸層，使內部具有至少二層橡膠成份層，相鄰且彼此有不同的單體單位組成，且至少最外部具有至少一層熱塑性樹脂成份層(Ⅱ)，由三層以上構成多層構造聚合物粒子；

(2)在該聚合反應步驟(a)中，係由丙烯酸酯 50～99.99 重量%，與該丙烯酸酯共聚性之其他單官能性單體 49.99～0 重量%，以及多官能性單體 0.01～10 重量%，所組成單體混合物(i)加以共聚合，但至少有二聚合反應步驟(a)，係使用彼此不同的單體混合物(i)之一系列聚合步驟；

(3)在該聚合反應步驟(a)中，選擇構成單體混合物的單體種類和量，使橡膠成份層(I)所含諸層當中，全部相鄰裡形成最內部起第 n 層的單體混合物對水之溶解度 A_n ，以及形成鄰接第 n+1 層的單體混合物對水之溶解度 A_{n+1} ，相差絕對值在 0.36 以下；

(其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20℃ 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘

五、發明說明（5）

積的總和， A_{n+1} 表示形成第 $n+1$ 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20°C 水的溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) 乘積的總和。

(4)在該聚合反應步驟(b)中，將異丁烯酸酯 40~99 重量%，以及與該異丁烯酸酯共聚性之其他單體 60~1 重量%，組成的單體混合物(ii)加以聚合；

(5)在該聚合反應步驟(b)中，至少在形成最外部熱塑性樹脂成份層(II)之聚合反應步驟中，係使用單體混合物(ii)0.4~10 重量%範圍的分子量調節劑，進行聚合反應；

(6)選擇構成單體混合物的單體種類和量，使橡膠成份層(I)所含任一層的折射率 $nd(I)$ ，與熱塑性樹脂成份層(II)所含任一層的折射率 $nd(II)$ 相差之絕對值，在全層組合中，均在 0.005 以下；

(7)令全部聚合反應步驟所用單體混合物(i)總重量，與單體混合物(ii)總重量之比，單體混合物(i)/單體混合物(ii)在 30/70~80/20 範圍；

(8)在全部聚合反應步驟結束時，使多層構造聚合物粒子之平均粒徑在 150nm 以下者。

按照本發明，上述目的之一，可藉提供由上述製法所得多層構造聚合物粒子達成(以下，此種多層構造聚合物粒子有時稱為「多層構造聚合物粒子(A')」。

按照本發明，上述目的之一，可藉提供上述多層構造聚合物粒子(A)或(A')製成之成型用材料，以及分別由

五、發明說明（ 6 ）

上述多層構造聚合物粒子(A)或(A')製成之薄膜或薄片達成。

本發明之詳細說明

茲進一步詳述本發明如下。本發明多層構造聚合物粒子(A)，可利用上述製法製成，故大多情形與上述多層構造聚合物粒子(A')重複。因此，以下所述本發明多層構造聚合物粒子無特別限制，而是多層構造聚合物粒子(A)和(A')的總稱。

本發明多層構造聚合物粒子在內部具有相鄰且彼此組成不同的至少二層橡膠成份層(Ⅱ)，而至少最外部具有至少一層熱塑性樹脂成份層(Ⅰ)。構成該多層構造聚合物粒子之層數，至少要有三層，由四層以上構成亦可。三層構造時，可具有層(Ⅰ)(最內層)／層(Ⅰ)(中間層)／層(Ⅱ)最外層的構造，四層構造時，可具有層(Ⅰ)(最內層)／層(Ⅰ)(中間層)／層(Ⅱ)(中間層)／層(Ⅱ)(最外層)，或層(Ⅱ)(最內層)／層(Ⅰ)(中間層)／層(Ⅰ)(中間層)／層(Ⅱ)(最外層)等構造。其中以處理性優良之觀點言，以層(Ⅰ)(最內層)／層(Ⅰ)(中間層)／層(Ⅱ)(最外層)的三層構造為佳。

層(Ⅰ)和層(Ⅱ)之總重量，(Ⅰ)／(Ⅱ)在30／70～80／20範圍。層(Ⅰ)比例低於此範圍時，多層構造聚合物粒子成型所得成型品，彈性恢復性不足，反之，層(Ⅰ)比例超出此範圍時，熔體流動性變得極低，使成型性惡化。

五、發明說明（ 7 ）

上述多層構造聚合物粒子中的層（I），係由丙烯酸酯 50～99.99 重量%，與該丙烯酸酯共聚性之其他單官能性單體 49.99～0 重量%，以及多官能性單體 0.01～10 重量%之單體混合物（i），共聚合形成具有橡膠彈性之聚合物層。

形成層（I）所用丙烯酸酯的具體例，有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸次丁酯、丙烯酸特丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸十二烷層酯、丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸烷基酯；丙烯酸苯酯等丙烯酸與酚之酯；丙烯酸苄酯等丙烯酸與芳族醇之酯等。丙烯酸酯係佔形成層（I）（具有多層構造聚合物粒子之二層以上層（I））所用單體混合物（i）之 50～99.99 重量%，可單獨或二種以上混合使用。丙烯酸酯量低於 50 重量%時，多層構造聚合物粒子的橡膠彈性會降低，而超過 99.9 重量%時，無法形多多層構造聚合物粒子的層構造，故均不佳。

形成層（I）所用多官能性單體，係在分子內含有碳間雙鍵二個以上之單體，包含例如丙烯酸、異丁烯酸、肉桂酸等不飽和羧酸，與烯丙醇、甲代烯丙醇等不飽和醇，或乙二醇、丁二醇等二醇之酯；苯二甲酸、對苯二甲酸、異苯二甲酸、馬來酸等二羧酸，與前述不飽和醇之酯等，具體例有丙烯酸烯丙酯、丙烯酸甲代烯丙酯、異丁烯酸烯丙酯、異丁烯酸甲代烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、

五、發明說明 (8)

肉桂酸甲代烯丙酯、馬來酸二烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、異苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、乙烯二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。此等多官能性單體當中，以異丁烯酸烯丙酯尤佳。前述「二(甲基)丙烯酸酯」，意指「二丙烯酸酯」和「二甲基丙烯酸酯」(即二異丁烯酸酯)之總稱。多官能性單體在形成層(I)所用單體混合物(i)的0.01~10重量%範圍，可單獨或二種以上組合使用。多官能性單體多於10重量%時，多層構造聚合物粒子顯示不出橡膠彈性、彈性恢復性不足，故不佳。而多官能性單體量在0.01重量%以下時，層(I)不能形成粒子構造，故不佳。

為形成層(I)，在丙烯酸酯和多官能性單體以外，可併用與丙烯酸酯共聚性之其他單官能性單體併用。該其他單官能性單體代表例有異丁烯酸甲酯、異丁烯酸乙酯、異丁烯酸正丙酯、異丁烯酸異丙酯、異丁烯酸正丁酯、異丁烯酸異丁酯、異丁烯酸戊酯、異丁烯酸己酯、異丁烯酸辛酯、異丁烯酸2-乙基己酯、異丁烯酸環己酯、異丁烯酸十二烷基酯、異丁烯酸十四烷基酯、異丁烯酸十六烷基酯、異丁烯酸十八烷基酯、異丁烯酸二十二烷基酯、異丁烯酸十八烷基酯等異丁烯酸烷基酯；異丁烯酸苯酯等異丁烯酸與酚類之酯，異丁烯酸苄酯等異丁烯酸與芳族醇之酯等異丁烯酸酯，此外尚有乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯

五、發明說明（ 9 ）

、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯丁基)苯乙烯、鹵化苯乙烯等芳族乙烯系單體；丙烯腈、異丁烯腈等氰化乙烯系單體；丁二烯、異戊間二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-甲基-3-乙基丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、2-乙基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2-乙基-1,3-己二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、1,3-庚二烯、3-甲基-1,3-丁二烯、1,3-辛二烯、環戊二烯、氯丁二烯、月桂油烯等共軛二烯系單體等。此等單體必要時可為形成層(I)所用單體混合物(i)之49.99重量%以下的比率，可以單獨或二種以上混合使用。上述其他單官能性單體的比率超過49.99重量%時，多層構造聚合物粒子之耐候性不足，故不佳。

本發明多層構造聚合物粒子(A)，在橡膠成份層(I)當中有至少二相鄰而彼此不同的單體組成。於此「單體組成」意指構成橡膠成份層的共聚物出發原料單體之種類和量的比率。

多層構造聚合物(II)係由異丁烯酸酯40~99重量%，以及與其共聚性之其他單體60~1重量%，組成的單體混合物(ii)共聚合所形成，具有熱塑性的聚合物層，異丁烯酸酯在40重量%以下時，多層構造聚合物粒子的耐候性不足，在99重量%以上時，熱安定性不足。

形成層(II)所用異丁烯酸酯具體例，有異丁烯酸甲酯、異丁烯酸乙酯、異丁烯酸正丙酯、異丁烯酸異丙酯、異

五、發明說明(10)

丁烯酸正丁酯、異丁烯酸異丁酯、異丁烯酸戊酯、異丁烯酸己酯、異丁烯酸辛酯、異丁烯酸 2-乙基己酯、異丁烯酸環己酯、異丁烯酸十二烷基酯、異丁烯酸十四烷基酯、異丁烯酸十八烷基酯、異丁烯酸十六烷基酯、異丁烯酸二十二烷基酯、異丁烯酸十八烷基酯、異丁烯酸苯酯、異丁烯酸苄酯等，以異丁烯酸甲酯為佳。

形成層(II)所用共聚性其他單體之具體例，有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸次丁酯、丙烯酸特丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸烷基酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙基基萘、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯丁基)苯乙烯、鹵化苯乙烯等芳族乙烯系單體；丙烯腈、異丁烯腈等氰化乙烯系單體；馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來醯亞胺、N-丙基馬來醯亞胺、N-異丙基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-(對溴苯基)馬來醯亞胺、N-(氯苯基)馬來醯亞胺等馬來醯亞胺系單體；前述例所示多官能性單體等。其中以丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯等丙烯酸烷基酯為佳。

本發明多層構造聚合物粒子(A)內所含層(II)當中，至少構成粒子最外層的共聚物數平均分子量，按GPC(凝膠透過層析)法測得30,000以下為重點。數平均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明()

分子量超過 30,000 時，多層構造聚合物粒子成型所得成型品，彈性恢復性不足，且有時熔點流動性會降低。關於數平均分子量下限，無必要嚴格限制，惟以生產步驟的通過性觀點言，數平均分子量以不低於 1,000 為佳。為兼顧彈性恢復性和生產步驟通過性，數平均分子量以 3,000~20,000 範圍內尤佳。

本發明多層構造聚合物粒子的平均粒徑在 150nm 以下，才於 150nm 時，彈性恢復性不足，平均粒徑的下限值雖無特別限制，惟為使多層構造聚合物粒子預定層構造容易形成，平均粒徑以 30nm 以上為佳。

本發明多層構造聚合物粒子(A)內所含橡膠成份層(I)包含之諸層，重點在於選擇構成單體混合物的單體種類和重量分率，使第 n 層單體混合物對水的溶解度 A_n ，與相鄰第 n+1 層單體混合物對水的溶解度 A_{n+1} ，相差之絕對值在 0.36 以下。

其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源的各單體中之重量分率，與該單體對 20℃ 水的溶解度 (g/100g H_2O) 乘積之總和， A_{n+1} 表示形成第 n+1 層的單體混合物構成來源的各單體中之重量分率，與該單體對 20℃ 水的溶解度 (g/100g H_2O) 乘積之總和。

$A_n - A_{n+1}$ 絕對值超過 0.36 時，多層構造聚合物粒子成型所得成型品透明性降低。

本發明多層構造聚合物粒子(A)，重點在於選擇形成各層的單體混合物構成來源的單體種類和重量分率，使

五、發明說明 (12)

其中所含構成任一層 (I) 的共聚物折射率 $nd(I)$, 與構成任一層 (II) 的共聚物折射率 $nd(II)$, 相差值絕對值在層 (I) 和層 (II) 之任何組合時 , 都在 0.005 以下。

$nd(I) - nd(II)$ 的絕對值以 0.001 以下為佳。 $nd(I) - nd(II)$ 的絕對值在 0.005 以上時 , 將多層構造聚合物粒子單獨成型所得成型品透明性降低。

形成層 (I) 和層 (II) 的單體組成是 , 層 (I) 由具有橡膠彈性的聚合物成份構成 , 層 (II) 由具有熱塑性的聚合物成份構成 , 可在上述單體種類和使用比率範圍內分別選擇適宜實驗的容易條件 , 以滿足上述條件。又 , 關於層 (I) 所含相鄰而彼此組成不同的至少二層之橡膠成份層 , 調節形成之單體種類和量 , 使該相鄰配合的一組橡膠成份層當中存在於最外部的橡膠成份層折射率 , 介於鄰接其內側的橡膠成份層折射率 , 與鄰接該最外部橡膠成份層外側的熱塑性樹脂成份層的折射率之間 , 則有利於多層構造聚合物粒子之透明性。另外 , 在相鄰二層橡膠成份層 (I) 中 , 令構成內側的橡膠成份層之單體混合物中的丙烯酸酯重量分率 , 比構成外側的橡膠成份層之單體混合物中的丙烯酸酯重量分率為低 , 有益於提高所得成型品之抗拉強度。

製造本發明多層構造聚合物粒子時 , 按預定順序進行形成橡膠成份層之聚合反應步驟 , 和形成熱塑性樹脂成份層之聚合反應步驟 , 即可從中心部向外部依次形成各層 , 使內部具有相鄰而彼此組成相異的至少二層橡膠成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (13)

份層，而最外部具有至少一熱塑性樹脂成份層，可按已知製法製成三層以下組成之多層構造聚合物粒子。此時必須注意以下各點。

(1)在形成橡膠成份層(I)的聚合反應步驟(a)中，係將丙烯酸酯 50~99.9 重量%，與該丙烯酸酯共聚性的單官能性單體 49.99~0 重量%，以及多官能性單體 0.01~10 重量%，所組成單體混合物(i)加以共聚合，惟至少二聚合反應步驟(a)，係使用彼此單體組成不同的單體混合物(i)之一系列聚合步驟。

(2)在形成橡膠成份層(I)的聚合反應步驟(a)中，橡膠成份層(I)所含諸層內相鄰之全部層，要選擇單體混合物的種類和量，使形成最內部起第 n 層的單體混合物對水之溶解度 A_n ，與形成其相鄰第 n+1 層的單體混合物對水之溶解度 A_{n+1} ，相差絕對值在 0.36 以下。

其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源的各單體中之重量分率，與該單體對 20℃ 水之溶解度 (g/100g H_2O) 乘積的總和，而 A_{n+1} 表示形成第 n+1 層的單體混合物構成來源的各單體中之重量分率，與該單體對 20℃ 水之溶解度 (g/100g H_2O) 乘積的總和。

(3)在形成熱塑性樹脂成份層(II)之聚合反應步驟(b)中，係將異丁烯酸酯 40~99 重量%，以及與該異丁烯酸酯共聚性之其他單體 60~1 重量%，組成之單體混合物(ii)加以共聚物。

(4)在該聚合反應步驟(b)中，至少在形成最外部熱塑

五、發明說明(14)

性樹脂成份層(Ⅱ)之聚合反應步驟中，使用分子量調節劑成為單體混合物之0.4~10重量%的範圍內之比率，進行聚合反應。

(5)選擇構成單體混合物的單體種類和量，使橡膠成份層(Ⅰ)所含任一層的折射率 $nd(I)$ ，與熱塑性樹脂成份層(Ⅱ)所含任一層的折射率 $nd(Ⅱ)$ ，相差絕對值在所有的層組合中，均在0.005以下；

(6)在全部聚合反應步驟中所用單體混合物(i)的總重量，與單體混合物(ii)的總重量之比，使單體混合物(i)／單體混合物(ii)之比，在30／70~80／20範圍內；

(7)在全部聚合反應步驟完成時，控制多層構造聚合物粒子的平均粒徑在150nm以下。

上述聚合法無特別限制，例如依照製造通常多層構造聚合物粒子之已知聚合法，可以採用乳化聚合法、無皂乳化聚合法、預乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法、溶液聚合法、或其組合式。

例如，以乳化聚合，按照已知手段，進行形成各層的聚合，即可得多層構造聚合物粒子。乳化聚合溫度雖不必限定，一般是在0~100℃範圍。於此所用乳化劑，有油酸鈉、月桂酸鈉、及硬脂酸鈉等脂肪酸鹼金屬鹽；月桂基硫酸鈉等脂族醇之硫酸酯；松香酸鉀等松香酸鹽；十二烷基苯磺酸等烷芳基磺酸；聚氧化伸乙烷基磷酸鈉等磷酸酯鹽，此等可一種或二種以上組合使用。乳化聚合所用聚合引發劑，一般使用自由基聚合引發劑。自由

五、發明說明 (15)

基聚合引發劑之具體例，可單獨使用過硫酸鹽、偶氮雙異丁腈、苯甲醯過氧等過氧化物。另外，自由基聚合引發劑，可用枯基過氧氫、二異丙基苯過氧氫、對蓋烷過氧氫等有機過氧氫，以及過渡金屬鹽等還原劑，所組合而成的氧化還原系引發劑。

如上所述，按照已知乳化聚合法，藉單體混合物依預定順序聚合，即可從粒子中心部向外部分階段式形成預定聚合物層，但為製造本發明多層構造聚合物粒子，在至少本發明最外層的聚合反應步驟中，重點在於使用分子量調節劑比率，使相對於該步驟所用單體混合物(ii)，在0.4~10重量%範圍內。製造通常多層構造聚合物粒子時，在形成最外部熱塑性樹脂成份層之聚合反應中所用分子量調節劑使用量，一般為單體之0~0.3重量%左右，但在0.4重量%以下時，構成該層的熱塑性樹脂成份之數平均分子量會太高，以致多層構造聚合物粒子成型所得成型品之彈性恢復性不足，而且有時成形流動性不足。本發明目的中分子量調節劑量，在上述基準中頂多10重量%即夠，超量使用時，不能再更為提高彈性恢復性效果，在隨後的多層構造聚合物粒子中會留下較多分子量調節劑，故不宜。

分子量調節劑的具體例有n-辛基硫醇、特辛基硫醇、正十二烷基硫醇、特十二烷基硫醇、氫硫基乙醇等硫醇類；萘品油烯、二戊烯、萘品烯，與少量其他環狀萘烯類形成之萘烯混合物；氯仿，四氯化碳等鹵化烴等。其

五、發明說明（16）

中以正辛基硫醇等烷基硫醇為佳。

乳化聚合所得多層構造聚合物粒子之平均粒徑，受到乳化劑添加量等聚合條件的影響，藉適當選擇此等條件，即可容易控制最後多層構造聚合物粒子的平均粒徑在150nm以下。

乳化聚合後，生成之多層構造聚合物粒子，從聚合反應系分離取得，可按照已知方法進行，可以採取例如酸析法、鹽析法、噴乾法、冷凍凝固法等。而分離取得的多層構造聚合物粒子，即使在熱塑性樹脂成份組成的最外層內，粒子間彼此有部化熔合亦無妨。

本發明多層構造聚合物粒子在最外層具有熱塑性，且熔體流動性優，故可實施加熱成型，例如在180～280℃利用壓出成型、異形壓出成型、中空成型、軋光成型、壓縮成型、真空成型、發泡成型、與其他樹脂之二色成型、被層成型、複合成型等成型法，成型為粉末狀、丸粒狀、板狀、膜或片狀、管狀、中空狀、箱狀，其他材料表面被覆等任意形狀之成型品。成型品因彈性恢復性和透明性優，做為透明軟質材料，可用做汽車內部裝潢用的軟質構件；開關蓋、觸摸面板等電氣零件；立體片材，回歸反射片等塑造透鏡或三稜鏡造型之光學片材；包裝膜；桌巾；屋內用的門封墊，或樓梯扶手之被覆緩衝墊等用途。

本發明多層構造聚合物粒子因最外層具有可塑性，可形成該多層構造聚合物粒子和合成樹脂之樹脂組成物，

五、發明說明(17)

可做為對合成樹脂的耐衝擊性改良劑等樹脂改良劑。

本發明多層構造聚合物粒子在實施成型之際，在無損本發明效果之範圍內，可含有已知之各種添加劑(例如橡膠、滑劑、抗氧化劑、可塑劑、光安定劑、著色劑、抗靜電劑、難燃劑等)，填料(玻纖等纖維強化劑、無機填料等)等。該橡膠可用例如丙烯酸系橡膠；矽酮系橡膠；SEPS、SEBS、SIS等苯乙烯系TPE(熱塑性彈料)；IR、EPR、EPDM等烯烴系橡膠等。該滑劑可用例如硬脂酸、山萘酸、硬脂醯胺、亞甲雙硬脂醯胺、羥基硬脂酸甘油三酸酯、石蠟、酮蠟、辛醇、硬化油等。抗氧化劑可用例如2,6-二特丁基-4-甲基酚、硬脂基- β -(3,5-二特丁基-4-羥苯基)丙酸酯、三乙二醇雙-3-(3-特丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯等酚系化合物；N,N-二-2-萘基對苯二胺等胺系化合物等。可塑劑可用例如苯二甲酸-二-2-乙基己酯、苯二甲酸二丁酯等苯二甲酸系酯；磷酸系酯；己二酸系酯；聚乙二醇等。光安定劑可用例如對丁基苯基水楊酸酯、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-(2-羥基-4-正辛氧基苯基)苯并三唑等。著色劑可用例如氧化鈦、碳黑，及其他有機、無機顏料等。抗靜電劑可用例如硬脂醯胺丙基二甲基- β -羥乙基硝酸鉍等。難燃劑則可用四溴聯酚A、十溴二苯基氧化物、溴化碳酸酯等有機鹵系難燃劑；氧化銻、氧化鋁、硼酸鋅、三甲酚基磷酸酯等非鹵系難燃劑。

實施例

五、發明說明 (18)

以下利用實施例具體說明本發明，惟本發明不限於此。而實施例中各測定值係按照下述評估方法取得。

多層構造聚合物粒子的平均粒徑，使用從聚合完畢後的乳膠取得之試料，以雷射粒徑解析裝置 PAR-III (大塚電子公司製品)，利用動態散光法測量，藉庫曼特法解析求得。

抗拉斷裂強度、抗拉斷裂伸長率、100%伸長率時的應力 (100%模數)，以及抗拉永久伸長率，係用自動制圖 AG-2000B (島津製作所製造)，依照 JIS K 630 測量。

硬度，是使用 A 型硬度計 (奧斯卡公司製品)，按照 JISK 6301 測量。

構成最外層的聚合物成份之數平均分子量，係將多層構造聚合物粒子的試料，在室溫下，於甲苯內充分攪拌後，使用離心分離得溶液，利用 GPC 法測量。

形成橡膠成份層 (I) 的各單體混合物 (i) 中之單體，對 20℃ 水之溶解度，使用異丁烯酸酯 1.6g/100gH₂O，丙烯酸正丁酯 0.08g/100H₂O，苯乙烯 0.04g/100gH₂O。

各層折射率是引用聚合物手冊第 3 版 VI/453-457 頁，Wiley Interscience，紐約 1989，在 20℃ 和 23℃ 中之均聚物數值 (聚異丁烯酸甲酯 1.4893，聚丙烯酸正丁酯 1.466，聚苯乙烯 1.59，聚丙烯酸甲酯 1.472)，視共聚物組合比例，利用加成程度計算。

濁度和全光線透射率，按照 JIS K 7105 測量。

實施例 1

五、發明說明(19)

在氮氣氛圍下，於裝設攪拌翼、冷卻管和滴液漏斗之聚合器，加蒸餾水 2800 重量份、乳化劑十二烷基苯磺酸鈉 8.4 重量份、碳酸鈉 1.7 重量份，於 80℃ 加熱，使均勻溶解。其次，在同溫度，加過氧二硫酸鉀 0.7 重量份後，利用滴液漏斗，在 60 分鐘內滴加丙烯酸正丁酯 420 重量份、異丁烯酸甲酯 192.5 重量份、苯乙烯 87.5 重量份、異丁烯酸烯丙酯 2.8 重量份、和聚氧化伸乙烷基磷酸鈉 3.5 重量份組成的單體混合物，滴加完畢後，在 80℃ 繼續反應 1 小時，形成第 1 層，再以氣體層析法確認各單體消耗 99% 以上。

其次，於所得共聚物乳膠，添加過氧二硫酸鉀 0.35 重量份後，利用滴液漏斗在 30 分鐘內滴加丙烯酸正丁酯 280 重量份、異丁烯酸甲酯 14 重量份、苯乙烯 56 重量份、異丁烯酸烯丙酯 1.4 重量份，和聚氧化伸乙烷基磷酸鈉 1.8 重量份，組成之單體混合物，滴加完畢後，在 90℃ 繼續反應 1 小時，形成第 2 層，以氣體層析法確認單體消耗 99% 以上。

關於該多層構造聚合物粒子第 1 層所用單體混合物對水之溶解度 A_1 為 0.6×0.08 (丙烯酸正丁酯) + 0.275×1.6 (異丁烯酸甲酯) + 0.125×0.04 (苯乙烯) = 0.493，關於第 2 層所用單體混合物 A_2 為 0.8×0.08 (丙烯酸正丁酯) + 0.04×1.6 (異丁烯酸甲酯) + 0.16×0.04 (苯乙烯) = 0.134， $A_1 - A_2$ (A_1 和 A_2 相差之絕對值) 為 0.359。

該多層構造聚合物粒子第 1 層和第 3 層之折射率相差

五、發明說明 (20)

0.0005，第 2 層和第 3 層折射率相差為 0.0017。

將此乳膠化於 -30℃ 冷卻 24 小時，凍結凝集後，將凝集物熔解取出。於 50℃ 減壓乾燥兩天，得凝集粉末狀的三層型聚合物粒子 [A-1]。

由所得粉末狀 A-1，使用壓縮成型機，在 200℃ 製成厚 3.0mm 的片材，進行各種測量。

所得測量結果如表 2 和表 3 所示。

實施例 2~4 和比較 1~5

除聚合反應系所添加十二烷基苯磺酸鈉量，和形成各層的單體混合物組成，改如表 1 所示外，和上述實施例 1 同樣進行聚合反應、凝集和乾燥之各項操作，得凝集粉末狀的三層型聚合物粒子 [A-1]~[A-4]和 [B-1]~[B-5]。

由所得各粉末狀聚合物粒子，使用壓縮成型機，在 200℃ 製作厚 3.0mm 之片材，進行各種測量。

所得測量結果如表 2 和表 3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

種類	DBS 添加量 (份)	第 1 層之 單體組成 (份)	第 2 層之 單體組成 (份)	第 3 層之 單體組成 (份)
實施例 1	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OM =332.5/17.5/3.5
實施例 2	14	MMA/BA/St/ALMA =211.75/462/96.25/3.1	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OM =266/14/2.8
實施例 3	8.4	MMA/BA/St/ALMA =105/490/105/2.8	BA/St/ALMA =297.5/52.5/1.4	MMA/BA/n-OM =304.5/45.5/3.5
實施例 4	8.4	MMA/BA/St/ALMA =39.06/504/86.94/2.5	MMA/BA/St/ALMA =3.5/297.5/49/1.4	MMA/BA/n-OM =365.4/54.6/4.2
比較例 1	8.4	MMA/BA/St/ALMA =175/420/105/2.8	BA/St/ALMA =280/70/1.4	MMA/MA/n-OM =332.5/17.5/3.5
比較例 2	8.4	MMA/BA/St/ALMA =140/420/140/2.8	BA/St/ALMA =270/80/1.4	MMA/MA/n-OM =332.5/17.5/3.5
比較例 3	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA =332.5/17.5
比較例 4	8.4	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OM =332.5/17.5/0.88
比較例 5	5.0	MMA/BA/St/ALMA =192.5/420/87.5/2.8	MMA/BA/St/ALMA =14/280/56/1.4	MMA/MA/n-OM =332.5/17.5/3.5

五、發明說明 (21)

五、發明說明(22)

表 1 中的符號如下：

DBS	十二烷基苯磺酸鈉
MMA	異丁烯酸甲酯
MA	丙烯酸甲酯
BA	丙烯酸正丁酯
St	苯乙烯
ALMA	異丁烯酸烯丙酯
n-OM	正辛基硫醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（ 3 ）

表 2

	多層構造聚合物粒子						
	種類	層比率 1 層/2 層/3 層 (wt%)	1 層與 2 層之 溶解度差	1 層與 3 層之 折射率差	2 層與 3 層之 折射率差	最外層之 平均 分子量	平均粒 徑 (nm)
實施例 1	[A-1]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	10,000	100
實施例 2	[A-1]	55/25/20	0.359	0.0005	0.0017	10,000	90
實施例 3	[A-1]	50/25/25	0.228	0.0018	0.0017	10,000	100
實施例 4	[A-1]	45/25/30	0.079	0.0017	0.0027	10,000	100
比較例 1	[B-1]	50/25/25	0.382	0.0020	0.0023	10,000	95
比較例 2	[B-1]	50/25/25	0.305	0.0070	0.0059	10,000	98
比較例 3	[B-1]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	不可測定	100
比較例 4	[B-1]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	35,000	95
比較例 5	[B-1]	50/25/25	0.359	0.0005	0.0017	11,000	170

表 3

	物性測定結果						
	抗拉永久 伸長率 (%)	硬度 (JIS A)	抗拉強度 (MPa)	100% 模數 (MPa)	抗拉伸長率 (%)	濁度 (%)	全光線 透射率 (%)
實施例 1	10	70	10	4.4	230	0.3	92.5
實施例 2	10	68	9	4.0	250	0.4	92.1
實施例 3	14	60	12	5.5	230	0.6	91.8
實施例 4	11	73	11	5.0	240	0.5	92.0
比較例 1	15	71	13	3.5	240	3.0	90.8
比較例 2	25	71	13	4.5	220	11.5	74.6
比較例 3	60	94	15	9.0	200	0.3	92.5
比較例 4	50	91	14	8.5	200	0.3	92.5
比較例 5	55	87	14	7.0	200	0.4	92.1

五、發明說明(之)

在上述表 2 中，「多層構造聚合物粒子」之「最外層數平均分子量」內，「不能測量」表示分子量太高，在本條件下無法以 GPC 法測量數平均分子量。

由上述表 3 可知，在實施例 1~4，形成相鄰接合橡膠成份層(I)之各單體混合物，對水之溶解度差，以及橡膠成份層(I)與熱塑性樹脂成份層(II)間之折射率差，符合特定條件時，所得本發明多層構造聚合物粒子，與不符合該特定條件的比較例 1 和 2 之多層構造聚合物粒子相較，透明性大獲改進。另知使用特定量之分子量調節劑時，所得本發明多層構造聚合物粒子，構成最外層的聚合物成份之數平均分子量，或平均粒徑，與本發明不同的比較 3~5 之多層構造聚合物粒子相較，由於抗拉永久伸長率小，彈性恢復性大獲改善。另外，實施例 1~4 所得本發明多層構造聚合物粒子有優良柔軟性、抗拉強度小、抗拉伸長率大等，可知機械物性良好。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：
多層構造聚合物及其製法及用途)

本發明係關於一種多層構造聚合物粒子，具有(I)相鄰之至少二橡膠成份層，由丙烯酸酯和含多官能性單體的單體混合物共聚合形成，以及(II)熱塑性樹脂成份層。由異丁烯酸酯和其單體組成的單體組合物共聚合形成，符合下列條件(1)~(5)。

(1)構成最外層的熱塑性樹脂成份之數平均分子量在30,000以下；

(2)層(I)/層(II)重量比為30/70~80/20；

(3)相鄰層(I)當中，形成第n層和第n+1層的各單體混合物對水之溶解度成立特定關係；

(4)層(I)的折射率與層(II)的折射率之間成特定關係；

(5)平均粒徑在150nm以下。

本發明多層構造聚合物粒子，單獨製成成型品時，可賦予透明性和彈性恢復性優良之成型品。

英文發明摘要 (發明之名稱: MULTIPHASE STRUCTURED POLYMER PARTICLES),
METHOD OF MANUFACTURING SAME, AND USES
THEREOF

This invention relates to multiphase structured polymer particles comprising at least two rubber component phases (I) formed by copolymerization of monomer mixtures comprising an acrylate ester and a polyfunctional monomer, a thermoplastic resin component phase (II) formed by copolymerization of a monomer mixture comprising a methacrylate ester and other monomers, and satisfying the following conditions (1)-(5).

(1) The number average molecular weight of the thermoplastic resin component forming the outermost phase is 30,000 or less.

(2) The weight ratio of phase (I)/phase (II) is 30/70-80/20.

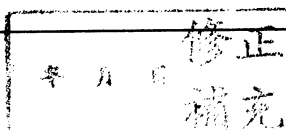
(3) Of the adjacent phases (1), a specific relation holds regarding the solubility in water of the monomer mixtures forming the nth and n+1th phases.

(4) A specific relation holds between the refractive index of phase (I) and the refractive index of phase (II).

(5) The average particle size is 150nm or less.

When the multiphase structured polymer particles according to this invention are used alone to form molded products, molded products having excellent transparency and elastic recovery properties can be obtained.

六、申請專利範圍



第 89121103 號「多層構造聚合物及其製法及用途」專利案

(93 年 7 月 23 日修正)

申請專利範圍：

1. 一種多層構造聚合物粒子，其含有層(I)(最內層)/層(I)(中間層)/層(II)(最外層)之三層構造，其包括：

(1)由三層以上構成的多層構造聚合物粒子，其內部具有至少二層下列橡膠成份層(I)，且最外部具有至少一層下列熱塑性樹脂成份層(II)；

(2)橡膠成份層(I)係由丙烯酸酯 50~99.99 重量%、與該丙烯酸酯共聚合之其他單官能性單體 49.99~0 重量%、以及由多官能性單體 0.01~10 重量%組成的單體混合物(i)，所共聚合形成的聚合物層，橡膠成份層(I)當中至少有二層相鄰、彼此有不同的單體單位組成；

(3)熱塑性樹脂成份層(II)係由異丁烯酸酯 40~99 重量%、以及與該異丁烯酸酯共聚合之其他單體 60~1 重量%組成的單體混合物(ii)，所共聚合形成的聚合物層；

(4)構成熱塑性樹脂成份層(II)當中位於最外層的聚合物，按 GPC 法測得數平均分子量在 30,000 以下；

(5)橡膠成份層(I)總重量與熱塑性樹脂成份層(II)總重量之比，層(I)/層(II)在 30/70~80/20 範圍內；

六、申請專利範圍

(6) 平均粒徑在 150nm 以下；

(7) 構成橡膠成份層 (I) 的諸層當中，全部相鄰層裡形成最內部起第 n 層的單體混合物對水之溶解度 A_n ，以及形成鄰接第 $n+1$ 層的單體混合物對水之溶解度 A_{n+1} ，相差絕對值在 0.36 以下，

(其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20℃ 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和， A_{n+1} 表示形成第 $n+1$ 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20℃ 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和)

(8) 橡膠成份層 (I) 所含任一層折射率 $n_d(I)$ ，和熱塑性樹脂成份層 (II) 所含任一層折射率 $n_d(II)$ 的相差絕對值，在全層組合中均在 0.005 以下者。

2. 一種如申請專利範圍第 1 項多層構造聚合物粒子之製法，其包括：

(1) 形成橡膠成份層 (I) 的聚合反應步驟 (a)，和形成熱塑性樹脂成份層 (II) 的聚合反應步驟 (b)，按規定順序進行，從中心向外部依次形成諸層，使內部具有至少二層之橡膠成份層 (I) 內部中具有相鄰且彼此有不同的單體單位組成，且最外部至少具有至少一層熱塑性樹脂成份層 (II)，由三層以上所構成之多層構造聚合物粒子；

(2) 在該聚合反應步驟 (a) 中，係由丙烯酸酯 50～

六、申請專利範圍

99.99 重量%，與該丙烯酸酯共聚合之其他單官能性單體 49.99~0 重量%，以及多官能性單體 0.01~10 重量%，所組成之單體混合物(i)加以共聚合，但在至少有二聚合反應步驟(a)中，係使用彼此不同的單體混合物(i)之一系列聚合步驟；

(3)在該聚合反應步驟(a)中，選擇構成單體混合物的單體種類和量，使橡膠成份層(I)所含諸層當中，全部相鄰裡形成最內部起第 n 層的單體混合物對水之溶解度 A_n ，以及形成鄰接第 n+1 層的單體混合物對水之溶解度 A_{n+1} ，其相差絕對值在 0.36 以下；

(其中 A_n 表示形成第 n 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20°C 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和， A_{n+1} 表示形成第 n+1 層的單體混合物構成來源之各單體中，重量分率與對 20°C 水的溶解度 (g/100gH₂O) 乘積的總和)

(4)在該聚合反應步驟(b)中，將異丁烯酸酯 40~99 重量%，以及與該異丁烯酸酯共聚合之其他單體 60~1 重量%，所組成的單體混合物(ii)加以共聚合；

(5)在該聚合反應步驟(b)中，至少在形成最外部熱塑性樹脂成份層(II)之聚合反應步驟中，係使用相對於單體混合物(ii)為 0.4~10 重量%範圍比率的分子量調節劑，進行聚合反應；

(6)選擇構成單體混合物的單體種類和量，使橡膠

六、申請專利範圍

成份層 (I) 所含任一層的折射率 $n_d(I)$, 與熱塑性樹脂成份層 (II) 所含任一層的折射率 $n_d(II)$ 相差之絕對值 , 在全層組合中均在 0.005 以下 ;

(7) 令全部聚合反應步驟所用單體混合物 (i) 總重量 , 與單體混合物 (ii) 總重量之比 , 在單體混合物 (i) / 單體混合物 (ii) 為 30 / 70 ~ 80 / 20 之範圍內 ;

(8) 在全部聚合反應步驟結束時 , 使多層構造聚合物粒子之平均粒徑在 150nm 以下者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之製法 , 其中分子量調節劑為烷基硫醇者。
4. 一種多層構造聚合物粒子 , 其係由如申請專利範圍第 2 或 3 項之製法所製得
5. 一種成型用材料 , 其係由如申請專利範圍第 1 或 4 項之多層構造聚合物粒子所構成。
6. 一種薄膜 , 其係由如申請專利範圍第 1 或 4 項之多層構造聚合物粒子所構成。
7. 一種薄片 , 其係由如申請專利範圍第 1 或 4 項之多層構造聚合物粒子所構成。