

公告本

修正 90.4.-9
本 年 月 日
補充

申請日期	86.9.26
案 號	86114110
類 別	C08L 9/00

A4
C4

442539

(以上各欄由本局填註) 第 86114110 號說明書修正本 修正日期:90.04.09

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	熱可塑性樹脂組合物
	英 文	THERMOPLSATIC RESIN COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.青山泰三 2.木村勝彥
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	1.日本國兵庫縣高砂市西畑4丁目13番10號 2.日本國兵庫縣明石市東藤江2丁目1番72號
	姓 名 (名稱)	鍾淵化學工業股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目二番四號
	代 表 人 姓 名	古田武

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

C6
D6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

日本 1996/10/03 8-262788

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關於熱可塑性樹脂組合物。進一步作詳細地說明，例如熱可塑性樹脂組合物具有良好的透明性、耐氣候性、熱安定性等，同時表現出優良之耐衝擊性，例如適合用於在片材、薄膜等成形品之製造。

以往為了使熱可塑性樹脂具備耐衝擊性，因而使用耐衝擊性改良劑。這類耐衝擊性改良劑，例如已知將乙烯系單體接枝聚合到低玻璃轉移溫度(以下簡稱 Tg)的丁二烯系橡膠，成為接枝共聚合物者較佳。由於這類接枝共聚合物為不飽和性結合，對熱不具安定性，因此使用該接枝共聚合物時，無法得到具有優良熱安定性與耐氣候性之熱可塑性樹脂。

此外，以往將乙烯系單體接枝聚合到丙烯醯系橡膠中，形成接枝共聚合物，作為耐衝擊性改良劑。雖然該接枝共聚合物具有安定性與耐氣候性之改良效果，為了得到較高的玻璃轉移溫度，其耐衝擊性之改良效果並不顯著。而且因使用低折射率的丙烯醯系橡膠作為接枝共聚合物的原料，使接枝共聚合物之熱可塑性樹脂成形品的透明性受損害。

特開昭 60-252613 號與特開平 2-8209 號公報提出具有低 Tg、經改質具良好熱安定性與耐氣候性之耐衝擊性改良劑，乃將乙烯系單體接枝聚合至聚有機矽氧烷(矽系橡膠)之接枝共聚合物。雖然發現該接枝共聚合物之耐衝擊性經過改質，但是並不充分，因此希望得到較高的改良效果。此外，所產生之該接枝共聚合物之熱可塑性樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明(2)

脂成形品，產生表面光澤不良之缺陷。進一步由於聚有機矽氧烷之折射率低，使得該熱可塑性樹脂成形品之透明性受到損害。

因此在特開昭 64-6012 號公報與特開平 4-100812 號公報中提出不會降低熱可塑性樹脂成形品之表面光澤，且具優良熱安定性與耐氣候性之改良效果之耐衝擊性改良劑，使用聚有機矽氧烷(矽系橡膠)成分與聚烷基丙烯酸酯(矽系橡膠)成分所構成之複合橡膠，將乙烯單體接枝聚合到該複合橡膠形成接枝共聚物。但是由於聚有機矽氧烷之折射率低，將含有該矽系橡膠成分之耐衝擊性改良劑加入熱可塑性樹脂成形品時，同樣造成透明性損害之缺陷。

有鑑於上述習知技術之問題，本發明之目的乃提供一種不會降低原本熱可塑性樹脂所具備之性質，例如良好之耐氣候性、熱安定性等性質，且耐衝擊性受到明顯改良之熱可塑性樹脂組合物。

本發明之熱可塑性樹脂組合物為(1)熱可塑性樹脂組合物包括至少一種接枝共聚物與熱可塑性樹脂，其中接枝共聚物乃由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物所構成之複合橡膠，並將乙烯系單體經接枝聚合到該複合橡膠上形成接枝共聚物，(2)熱可塑性樹脂組合物包括至少一種接枝共聚物與熱可塑性樹脂，其中接枝共聚物乃由分子末端且/或分子鏈具有官能基之異丁烯系聚合物，與衍生自丙烯酸酯且/或由芳香族鏈烯化合物之乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (3)

系聚合物重覆單位構成之複合橡膠，並且將乙烯單體經接枝聚合到該複合橡膠上，形成接枝共聚合物，以及(3)熱可塑性樹脂組合物包括至少一種接枝共聚合物與熱可塑性樹脂所構成，其中接枝共聚合物包括分子末端且/或分子鏈帶有反應性官能基及衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑部分之異丁烯系聚合物，與具有衍生自丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯化合物之重覆單位，而且具有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑部分的乙烯系聚合物，兩者構成之複合橡膠，然後將乙烯單體接枝聚合在該複合橡膠上，形成接枝共聚合物。

本發明之熱可塑性樹脂組合物，如上述異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物所構成之複合橡膠，以及將乙烯單體接枝聚合在該複合橡膠上，形成接枝共聚合物，並將至少一種接枝共聚合物與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物。

依本發明之複合橡膠，可以由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物相互地纏結成無法分離之構造，也可以單獨由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物構成混合物。以下「複合橡膠」係指使用上述兩種情況而言，前者情況稱為「纏結橡膠」，使用後者時稱為「混合橡膠」。此外纏結橡膠，並非將異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物全部皆纏結在一起，單獨混合成之聚合物也可以。

對於所得到之熱可塑性樹脂組合物，由耐衝擊性的增加與表現出良好透明性的觀點而言，較佳為纏結橡膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不 訂 線

五、發明說明(4)

此外，本發明之熱可塑性樹脂組合物之中，少量的異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物分散併存在熱可塑性樹脂時，可使耐衝擊性之效果增加。因此混合橡膠之概念不只是在添加熱可塑性樹脂時進行混合，個別添加時，也包含將異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物分散併存在熱可塑性樹脂中。

另外，纏結橡膠意即異丁二烯系聚合物與乙烯系聚合物相互纏結至無法分離之構造，兩聚合物以化學形式結合或以物理纏結形成網目之構造，形成不可分離之構造。

而且複合橡膠為異丁烯系聚合物粒子與乙烯系聚合物粒子之纏結橡膠粒子。通常製造異丁烯系聚合物或乙烯系聚合物時，分別以乳化聚合法製造粒子。混合橡膠粒子，藉由分散在水中之異丁烯系聚合物粒子，單獨與乙烯系聚合物粒子混合，或者與酸、鹽、高分子凝集劑等進行凝集肥大而得到者。此外，藉由架橋劑與接枝交聯劑等，使兩粒子相互纏結而無法分離之構造者，可作為纏結橡膠粒子。

複合橡膠之凝膠含量，佔 20~100 重量%，較佳為 40~100 重量%，更佳為 70~100 重量%。

異丁烯系聚合物，其中 50 重量%以上，較佳為 70 重量%以上，更佳為 85 重量%以上為衍生自異丁烯之重覆單位所構成之聚合物，分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基者較佳。此外構成該異丁烯系聚合物者，除

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(5)

了衍生自異丁烯單位之外，其他單位如製造異丁烯系聚合物時使用的聚合起始劑，若有需要可使用陽離子聚合性單體所衍生的單位，與被導入異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中之反應性官能基所衍生之單位。

上述陽離子聚合性單體，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯等芳香族鏈烯基化合物，與乙烯醚、茛、乙烯基吡啶等。

此外，「被導入分子鏈中」不只包括被導入分子主幹鏈中，而且包括被導入側鏈中或側鏈物質中的情況。

存於異丁烯系聚合物分子末端之反應性官能基，如一般式(I)所示：



(式中 R 為直接結合或碳數 1~20 之 2 價碳化氫基團，X 為鹵素原子、乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧基、胺基、氰基、異氰基、氰酸酯、異氰酸、羧酸、酸酐基、羥基、氫硫基，或一般式(II)：

(式中 R^1 與 R^2 分別為獨立之碳數 1~20 的 1 價碳化氫基或三有機矽氧烷， Y^1 與 Y^2 分別為獨立之氫原子、氫氧基或水解性基，a 表示 0、1、2 或 3，b 為 0、1、2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(6)

或 3, n 為 0 或 1~18 之整數(但是當 R^1 、 R^2 、 Y^1 與 Y^2 當中有兩個以上存在時, 可以為相同或不相同), 一般式為含矽之基團。

而且上述一般式(I)中之 X 之鹵原子, 例如氯原子、溴原子等。以及一般式(II)中之 $Y1$ 與 $Y2$ 所表示之水解性基, 例如烷氧基、醯羥基、酮肟酯(ketoximate)、胺基、醯胺基、胺羥基、氫硫基、鏈烯基羥基等, 這些基團水解性穩定, 由易於操作之觀點來看, 烷氧基為較佳者。

以上述一般式(I)表示之分子末端具有反應性官能基之異丁烯系聚合物的代表例, 如日石聚丁烯(polybutene)HV-300(日本石油化學社製)、日產聚丁烯200N(日本油脂社製)、出光聚丁烯300R(出光石油化學社製)等俗名為「聚丁烯」(polybutene)者, 平均分子量為 300~500 之低分子量的聚異丁烯系化合物; TETRALUX(日本石油化學社製)等粘度平均分子量為 30000~60000 之高分子量聚異丁烯; 在特公平 7-53769 號公報所揭露末端為丙烯基(allyl)之聚丁烯; 特公平 4-69659 號公報所揭露末端含矽之聚丁烯等。

存於異丁烯系聚合物之分子鏈中之反應性官能基, 例如來自雙烯系單體之不飽和雙鍵結合之基團等。而且該雙烯系單體之代表例, 如異丁烯等。此外, 在上述式子(I)中表示之反應性官能基, 可以在側鏈中或作為側鏈也可以。

上述分子鏈中具有未飽和雙鍵基團之異丁烯系聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(7)

物之代表例，例如 JSR 丁基 268(日本合成橡膠社製)、KALAR5263、KALENE800(以上為 HARDMAN INCORPORATED 製)等一般名為「丁基橡膠」且衍生自異丁烯單體之單位與衍生自異戊二烯單體之單位所構成的共聚合物等。

本發明使用之異丁烯系聚合物，一般而言由操作簡便之觀點來看，在異丁烯系聚合物分子末端及/或分子鏈中，為含有鹵素基團、乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基以及至少 1 個含矽之反應性官能基者較佳。此外，對廣用性與低成本之觀點而言，具有二烯系單體衍生而來之反應性官能基較佳。此外，由耐衝擊性、透明性等改善觀點來看，具有丙烯基或含有矽之基團的反應性官能基者較佳。再者，以容易控制架橋構造之觀點而言，在這些異丁烯系聚合物之中，以含有丙烯基作為分子末端反應性官能基之丙烯基末端聚異丁烯聚合物，以及含有矽之矽含有基作為分子末端之反應性官能基之聚異丁烯者為特別佳。

本發明使用之異丁烯系聚合物，具有異丁烯系聚合物與衍生自異丁烯系聚合物用架橋劑(以下稱為「架橋劑(A)」)且/或異丁烯系聚合物用之接枝交聯劑(以下稱為「接枝交聯劑(A)」)部分較佳。

上述架橋劑(A)乃使異丁烯系聚合物進行交聯作用，而接枝交聯劑(A)，乃使異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物且/或接枝用乙烯系單體(用於製造接枝共聚合物之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(8)

乙烯系單體，以下稱為「乙烯系單體(2)」)呈現交聯結合作用之物質。除此之外，在本發明之架橋劑(A)，乃使異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物且/或接枝乙烯系單體(2)，呈現交聯結合作用之物質，另外該接枝交聯劑(A)使異丁烯系聚合物進行架橋的作用。

而且異丁烯系聚合物之反應性官能基，例如具有乙烯基等未飽和雙鍵結合之基團，下面所描述為製造乙烯系聚合物之乙烯系單體(為了與接枝用乙烯系單體(2)區分，以下稱為乙烯系單體(1))之架橋劑(以下稱為架橋劑(B))，與乙烯系單體(1)之接枝交聯劑(以下稱為「接枝交聯劑(B)」)，分別與架橋劑(A)與接枝交聯劑(A)作用，可依照所需使用上述架橋劑(A)與接枝交聯劑(A)。另一方面，這些架橋劑(A)與接枝交聯劑(A)，分別與架橋劑(B)與接枝交聯劑(B)產生作用。

而且上述架橋劑(A)與接枝交聯劑(A)之種類並沒有特別地限定，例如可按照異丁烯系聚合物具有之反應性官能基之種類等，作合適的選擇。

例如異丁烯系聚合物之反應性官能基，是以含有矽之基團作為架橋劑(A)，例如可使用三甲氧基甲基矽烷、三乙氧基苯矽烷等之三官能性之矽烷化合物；四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷等四官能性矽烷化合物。接枝交聯劑(A)，例如可使用 β -甲基丙烯醯基氧基乙基二甲氧基甲基矽氧、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基甲氧基二甲基矽氧、 γ -甲基丙烯醯基氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(9)

丙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基乙氧基二乙基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基二乙氧基甲基矽烷、 γ -甲基丙烯醯基氧基丙基三乙氧基矽烷、 δ -甲基丙烯醯基氧基丁基二乙氧基甲基矽烷、 γ -丙烯醯基氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、 γ -丙烯醯基氧基丙基三甲氧基矽烷等之(甲基)丙烯醯基官能性矽烷化合物；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基二甲氧基甲基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、p-乙烯基苯基三甲氧基矽烷、p-乙烯基苯基二甲基甲基矽烷等之乙烯基官能性化合物； γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基二甲氧基甲基矽烷等之氫硫基官能性矽烷化合物等。

上述架橋劑(A)與接枝交聯劑(A)，可分別單獨使用或將2種以上混合使用。此外，為了使架橋劑(A)且/或接枝共聚物(A)所使用的量能夠充分之展現出效果，當使用異丁烯系聚合物與作為下面所述乙烯系聚合物的構成成分之乙烯系單體(1)時，相對於該乙烯系單體(1)合計量100部(重量部，以下所述相同)，希望此架橋劑(A)且/或接枝共聚物(A)的量較佳為0.1部以上，更佳為0.5部以上。此外，本發明所得到之複合橡膠具有充分的耐衝擊性改良效果，為了控制成本之昇高，對於異丁烯系聚合物與乙烯系單體(1)合計量為100部時，架橋劑(A)且/或接枝交聯劑(A)的量希望在30部以下，較佳為25部以下。

五、發明說明(10)

構成上述複合橡膠之乙烯系聚合物，例如與乙烯系單體(1)聚合所得到聚合物。

上述乙烯系單體(1)，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、正-丙烯酸丙酯、正-丙烯酸丁酯、2-丙烯酸乙基己酯、正-丙烯酸辛酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、正-甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸、t-甲基丙烯酸丁酯、2-甲基丙烯酸乙基己酯、正-辛酯甲基丙烯酸、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯等之甲基丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等的芳香族鏈烯化合物；丙烯腈、甲基丙烯腈等丙腈化合物，可單獨使用或混合2種以上。在這些化合物當中，從易於調節乙烯系聚合物之玻璃轉移溫度、折射率等之觀點來看，較佳為丙烯酸酯與芳香族鏈烯基化合物，特別佳為正-丙烯酸丁酯與苯乙烯。

本發明使用之乙烯系聚合物，如上所述，例如與乙烯系單體(1)聚合所得之聚合物者較佳，即使該乙烯系聚合物具有衍生自架橋劑(B)且/或接枝交聯劑(B)部分也可以。

上述架橋劑(B)與乙烯系聚合物進行架橋作用，此外接枝交聯劑(B)，與乙烯系聚合物、異丁烯系聚合物且/或接枝用乙烯系單體(2)進行交聯接合作用。但是依據本發明，當該架橋劑(B)也與乙烯系聚合物、異丁烯系聚合物且/或接枝用乙烯系單體(2)進行交聯接合作用時，此時該接枝交聯劑(B)與乙烯系聚合物進行架橋作用。

五、發明說明 (11)

此外，這些架橋劑(B)與接枝交聯劑(B)，如上所述，可以分別使用上述架橋劑(A)且/或接枝交聯劑(A)代替。

上述架橋劑(B)，例如乙二醇、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、1,3-二甲基丙烯酸丁二醇酯、1,4-二甲基丙烯酸丁二醇酯、二乙烯基苯等。

上述接枝交聯劑(B)，例如甲基丙烯酸烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯等。此外可以使用甲基丙烯酸烯丙酯作為架橋劑(B)。

上述架橋劑(B)與接枝交聯劑(B)，分別單獨使用或混合 2 種以上。此外，為了使架橋劑(B)且/或接枝共聚合物(B)所使用的量能夠充分之展現出效果，對於異丁烯系聚合物與乙烯系單體(1)合計量 100 部，希望此架橋劑(B)且/或接枝共聚合物(B)的量較佳為 0.1 部以上，更佳為 0.5 部以上。此外，所得到之複合橡膠具有充分的耐衝擊性改良效果，為了控制成本之昇高，對於異丁烯系聚合物與乙烯系單體(1)合計量為 100 部時，架橋劑(B)且/或接枝交聯劑(B)的量希望在 30 部以下，較佳為 25 部以下。

再者，對於異丁烯系聚合物與乙烯系單體(1)合計量為 100 部時，希望將架橋劑(A)、接枝交聯劑(A)、架橋劑(B)與接枝交聯劑(B)之至少一種調整為 1~30 部，較佳為 0.5~25 部。本發明所使用之複合橡膠之製造方法，並沒有特別地限定，以簡便方法來合成微小粒子的觀點而言，採用微懸浮聚合法較佳。此時可得到複合橡膠粒子的形狀。例如可採用異丁烯系聚合物、乙烯系單體(1)與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(12)

普通的自由基引發聚合劑，以及依照所需要之架橋劑(A)且/或接枝交聯劑(A)、架橋劑(B)且/或接枝交聯劑(B)等的混合液，例如乳化劑以及依需要所需之高級醇等的分散安定劑存在下，使用均化器，藉著與水剪切混合使之乳化分散，聚合而得到複合膠乳的方法。此時若使用末端為矽含有基之異丁烯作為異丁烯系聚合物，則使用鹽酸、硫酸、硝酸等的無機酸，及烷基苯磺酸、烷基磺酸、烷基硫酸酯等呈現界面活性劑作用之有機酸，可促進矽含有基之縮合反應。藉由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物之化學性結合，與聚合一起進行，且/或形成物理性纏結網目構造，產生實質上無法分離且相互結合構造之纏結橡膠。此外，依聚合條件，異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物也可以如上所述，變成單獨混合(併存)之混合橡膠。

使用各種乳化聚合法，將製成的異丁烯系聚合物乳膠與乙烯系聚合物乳膠混合，藉由酸、鹽、高分子凝集劑等，凝集粒子使之肥大，可得到複合橡膠(粒子)。此時所得之複合橡膠為混合橡膠(blend rubber)。此外，在凝集肥大之混合橡膠中，藉由架橋劑(A)、(B)且/或接枝交聯劑(A)、(B)之反應，使兩粒子無法相互分離，成為纏結構造之纏結橡膠。

根據本發明，複合橡膠中凝膠之含量意即置室溫下浸漬於甲苯中攪拌8小時後，以12000rpm之轉速離心60分鐘，得到不溶於甲苯的凝膠量，該凝膠含量為20重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (13)

%以上，較佳為 40 重量%以上，特別佳為 70 重量%以上。

因此在所得到的複合橡膠中，異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物之比率沒有特別地限定，可按照所需的目地作適當的調整，為了充分改良耐衝擊性之效果，異丁烯系聚合物為 1 重量%以上，較佳為 10 重量%以上，亦即希望將乙烯系聚合物調整在 99 重量%以下，較佳為 90 重量%以下。此外，由於混合之熱可塑性樹脂的不同，雖不可籠統地論定，為了調節折射率並充分發揮透明性，希望將異丁烯系聚合物調節在 99 重量%以下，較佳為 90 重量%以下，亦即乙烯系聚合物為 1 重量%以上，較佳為 10 重量%以上。

上述複合橡膠中，為了具有充分的耐衝擊性改良效果與透明性，其粒子形狀之平均粒子徑希望為 $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$ ，較佳為 $0.05\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

此外，由形成微小粒子構造之觀點而言，以平均粒子徑 $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$ 者作為上述複合橡膠粒子較佳。

再者根據本發明，將乙烯系單體(2)接枝聚合到上述複合橡膠上，得到接枝共聚合物，與上述複合橡膠相同，可使用熱可塑性樹脂效果的耐衝擊性改良劑。

上述複合橡膠中經接枝聚合之乙烯系單體(2)，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、正-丙烯酸丙酯、正-丙烯酸丁酯、2-丙烯酸乙基己酯、正-丙烯酸辛酯等的丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、2-甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(14)

甲苯酯等之甲基丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等之芳香族鏈烯基化合物；丙烯腈、甲基丙烯腈等的丙腈化合物，可以單獨使用這些物質或混合兩種以上的物質。在這些化合物中，從具有萬能性及易於操作的觀點而言，較佳為丙烯酸甲酯與苯乙烯。

此外，按照所需在複合橡膠上以乙烯系單體(2)進行接枝聚合時，可單獨使用上述架橋劑(B)且/或接枝交聯劑(B)，或將兩種以上混合使用。相對於乙烯單體(2)100部時，這些架橋劑(B)且/或接枝交聯劑(B)之合計量較佳為0.01~20部。

得到上述接枝共聚物時，複合橡膠與乙烯系單體(2)之比率並沒有特別地限定，為了使耐衝擊性改良效果充分展現，該接枝共聚物中，希望含有複合橡膠30重量%以上，較佳為40重量%以上，乙烯系單體(2)為70重量%以下，較佳為60重量%以下。此外為了增加熱可塑性樹脂與接枝共聚物之分散性，希望該接枝共聚物中複合橡膠為95重量%以下，較佳為90重量%以下，乙烯單體(2)為5重量%以上，較佳為10重量%以上之接枝共聚物。

上述接枝共聚物製造方法並沒有特別地限定，例如將接枝用之乙烯系單體(2)加入複合乳膠(rubber latex)中，例如可採用藉由自由基聚合反應進行一段或多段之共聚合，得到接枝共聚物乳膠，將該接枝共聚物乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (15)

膠經鹽析、凝固而使之分離、回收之方法。此外，使用含矽末端之異丁烯作為異丁烯系聚合物，反應系為酸性時，在接枝聚合前添加氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉等之鹼性水溶液，最好將複合乳膠中和。此方法之複合橡膠採用纏結橡膠較合適。

此外，複合橡膠為上述混合橡膠時，接枝共聚物之製造方法，例如將異丁烯系聚合物乳膠與乙烯系聚合物乳膠混合，此情況下藉酸、鹽、高分子凝集劑使粒子肥大，再將接枝用乙烯系單體(2)加入製成的複合乳膠中，例如可採用藉由自由基聚合反應進行一段或多段之共聚合，得到接枝共聚物乳膠，將該接枝共聚物乳膠經鹽析、凝固而使之分離、回收之方法。此外，使用含矽末端之異丁烯作為異丁烯系聚合物，反應系為酸性時，在接枝聚合前添加氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉等之鹼性水溶液，最好將複合乳膠中和。

以該方法得到之接枝共聚物，即使自身為耐衝擊性之樹脂，藉著與其他熱可塑性樹脂混合，可以賦與該熱可塑性樹脂良好之耐衝擊性，特別是低溫時也具有耐衝擊性。此外，必要時該接枝共聚物，為了不降低各種熱可塑性樹脂原本實質上具有之透明性、耐氣候性等，因此使用耐衝擊性改良劑。進一步，希望藉由異丁烯系聚合物可增加氣體的障礙性。

此外，上述接枝共聚物粒子形狀之平均粒徑與上述複合橡膠粒子相同，為了充分展現耐衝擊性之改良效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (16)

果，希望平均粒徑在 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ ，較佳為 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 。

本發明所使用之熱可塑性樹脂，例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙稀、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚鏈烯等之聚鏈烯系樹脂、聚碳酸酯、聚酯、聚碳酸酯與聚酯之混合物、聚醯胺、聚苯乙烯、聚亞苯醚、聚苯乙烯與聚亞苯醚之混合物、聚縮醛、聚矽、聚亞苯基硫醚、聚醯亞胺、聚醚酮、聚烯丙酯等之外，芳香族鏈烯化合物、丙腈化合物與(甲基)丙烯酸酯之至少一種乙稀系單體之佔 70~100 重量%，及可與該乙稀系單體共聚合之乙稀系單體且/或丁二烯、異丁烯等雙烯系單體佔 30~0 重量%，經聚合所得到之單獨聚合物或共聚合物等，其可將這些化合物單獨使用或混合 2 種以上作為熱可塑性樹脂。根據本發明，熱可塑性樹脂並沒有作特別地限定，各種熱可塑性樹脂皆可廣泛地使用。

在上述熱可塑性樹脂中，例如從耐氣候性、熱安定性、耐衝擊性等具有各種良好物性之觀點而言，較佳為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙稀、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚鏈烯、聚碳酸酯與聚酯。進一步，從透明性、耐氣候性、耐衝擊性等具有各種良好物性之觀點而言，以具有聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙稀、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚鏈烯之至少一種之熱可塑性樹脂為佳。

本發明之熱可塑性樹脂組合物中，上述複合橡膠與至少 1 種的接枝共聚合物和熱可塑性樹脂之間比率，並沒有特別地限定，從充分展現耐衝擊性之觀點而言，複

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

合橡膠與至少 1 種的接枝共聚合物希望調至 1 重量%以上，較佳為 3 重量%以上，亦即熱可塑性樹脂為 99 重量%以下，較佳為 97 重量%以下。此外，從維持熱可塑性樹脂原本特徵之觀點而言，複合橡膠與至少 1 種的接枝共聚合物希望調至 70 重量%以下，較佳為 50 重量%以下，亦即熱可塑性樹脂為 30 重量%以上，較佳為 50 重量%以上。

本發明之熱可塑性樹脂組合物乃由複合橡膠與至少 1 種之接枝共聚合物，及熱可塑性樹脂所構成，而且該熱可塑性樹脂組合物可依按照所需添加合適之添加劑，例如磷酸三苯酯等的安定劑；苯二甲酸二辛基、苯二甲酸二丁基等的可塑劑；聚乙烯蠟、聚丙烯蠟等的止滑劑；磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯等的磷酸酯系的難燃劑、十溴聯苯、十溴聯苯醚等的溴系難燃劑、三氧化銻等的難燃劑；氧化鈦、硫化鋅、氧化鋅等的顏料；玻璃纖維、石絨(rock wool)、石棉、矽灰石、雲母、滑石、碳酸鈣等的填充劑之添加劑。

製造本發明之可塑性樹脂組合物的方法，並沒有特別地限定，例如使用密閃式混煉機(Bumbury mixer)、輥輾機、二軸擠壓機等，將複合橡膠與至少一種熱可塑性樹脂與熱可塑性樹脂，耐且可依照所需，採用上述添加劑以機械方式混合，製得顆粒之製造方法。擠壓出來的顆粒，可在相當廣之溫度範圍下成形，而且可使用普通的射出成形機、鼓颯成形機、擠壓成形機等使之成形。

五、發明說明（18）

複合橡膠或接枝共聚物為混合橡膠時，如上述也可以將異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物分別進行添加混練。

因此得到本發明之熱可塑性樹脂組合物中，即使從具有良好耐衝擊性、透明性等觀點而言，在分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基之異丁烯系聚合物，以及丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯化合物衍生而來之重覆單位所構成之乙烯系聚合物，兩者構成複合橡膠，而且乙烯系單體(2)在該複合橡膠經過接枝聚合作用，得到接枝共聚物，將至少 1 種的接枝共聚物與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物；及在分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基與衍生自具有架橋劑且/或接枝共聚物部分之異丁烯系聚合物，和衍生自丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯化合物之重覆單位，及具有衍生自由架橋劑且/或接枝交聯劑之乙烯系聚合物，該異丁烯系聚合物與該乙烯系聚合物構成複合橡膠，而且在複合橡膠上將乙烯系單體(2)經過接枝聚合，得到接枝共聚物，至少 1 種之接枝共聚物與熱可塑性樹脂構造熱可塑性樹脂組合物。

該複合橡膠可以是上述纏結橡膠或混合橡膠之任一種構造，纏結橡膠之耐衝擊性較佳且透明性良好。

在此情況下，例如由增加耐氣候性、耐衝擊性等物性之觀點來看，上述熱可塑性樹脂較佳為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、環狀聚鏈烯、聚碳酸酯與聚酯之至少 1 種。

五、發明說明 (19)

此外為了得到具有優良透明性之熱可塑性樹脂，複合橡膠與至少 1 種接枝共聚物之折射率，和熱可塑性樹脂之折射率最好實質上相等。因此所謂實質上相等時，即兩者之折射率差在 0.02 以下，較佳為 0.008 以下。

上述熱可塑性樹脂之折射率，是以聚合物手冊第 3 版中所記載之數值為基礎，熱可塑性樹脂含有共聚物時，其折射率乃採用構成共聚物單體之單獨聚合物之折射率，且為單體重量分率的加重平均值。

上述複合橡膠與接枝共聚物之任一個折射率，製作成片材狀之樣品時，利用精密的阿貝折射計 (Abbe's refractometer; ATAGO Co., Ltd, 3T)，在常溫下測定該樣品之折射率。

此外，當熱可塑性樹脂之折射率與複合橡膠及至少一種接枝共聚物之折射率實質上相等時，熱可塑性樹脂為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、環狀聚鏈烯之至少一種之情況下，對於維持透明性以及加強耐氣候性、耐衝擊性等之物性而言較佳。

上述熱可塑性樹脂之折射率，與複合橡膠及至少一種接枝共聚物之折射率，乃藉著複合橡膠中異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物配合之比例，與構成乙烯系聚合物之乙烯系單體(1)等組合的調整而使之改變。

特別是可以使用丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯基化合物作為乙烯系單體(1)，並且調整折射率，由增加透明性、耐衝擊性以及低成本之觀點而言較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明（20）

例如對於聚甲基丙烯酸甲酯而言，較佳的組合為異丁烯系聚合物以及與丙烯酸酯聚合所得到之乙烯系聚合物，例如對於聚氯乙烯與環狀聚鏈烯而言，較佳的組合為異丁烯系聚合物以及與芳香族鏈烯基化合物聚合所得之乙烯系聚合物。

本發明之熱可塑性樹脂組合物，例如需維持良好之透明性、耐氣候性、熱安定性等，同時由於具有良好的耐衝擊性，因此在包裝材料、建築、土木材料、汽車用材料、家電製品用材料、其他雜貨品用材料等之範疇，可使用在有用之片材、薄膜、板、奇怪的押出成形品、壓延機成形品、瓶子等的吹煉成形品，也適合使用於汽車與家電製品之各種射出成形品等的製造上。

實施例

以下乃針對本發明熱可塑性樹脂組合物之實施例進行詳細的說明，本發明之實施例並非用以限定本發明。

製造例 1

將作為異丁烯系聚合物之日石聚丁烯 HV-3000(日本石油化學社製，平均分子量為 3700，分子末端帶有異丙烯基)60 部、作為乙烯系單體(1)之正-丙烯酸丁酯 40 部，與作為接枝交聯劑(B)之甲基丙烯酸酯 1 部，以 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈基)0.5 部作為聚合起始劑進行混合，硫酸鈉月桂酯 1.4 部溶解在水 200 部中並將該混合物加入，以轉速為 30000rpm 之高速攪拌機充分分散後，以均化機於 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力下進行乳化使之

五、發明說明 (21)

分散。將混合液移到具有冷凝器、氮氣導入管與攪拌翼之離析燒瓶(separable flask)，在氮氣下、以 200rpm 之轉速攪拌混合，並於 70°C 下加熱 5 小時，得到複合膠乳 (rubber latex)。轉化率為 99%。

將得到之一部分複合膠乳經鹽析、凝固、分離與洗淨後，於 40°C 下乾燥 15 小時，產生複合橡膠(R-1)之少量乾物。所製得之複合橡膠(R-1)之凝膠含量、凝膠中異丁烯系聚合物含量與折射率之方法如下所述。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

接著，取上述複合膠乳(R-1)中之固形部分 70 部之膠乳，裝入具有冷凝器、氮氣導入管、滴液漏斗與攪拌翼之離析燒瓶，並加入水 260 部、硫酸亞鐵 0.001 部、乙二胺四乙酸鈉 0.004 部與甲醛化硫酸鈉 0.1 部，於氮氣氣流下，以 200rpm 之轉速進行攪拌，並加熱到 70°C。然後以丙醯酸甲酯 30 部作為乙烯系單體(2)，及作為聚合起始劑之異丙苯氫過氧化物 0.06 部裝入滴液漏斗中，複合膠乳之混合液在 2 小時內滴完後，於 70°C 下攪拌 1 小時，製得 7 接枝共聚合物。轉化率為 99%。

所得之接枝共聚合物乳膠經鹽析、凝固、分離與洗淨後，在 40°C 溫度下乾燥 15 小時，得到接枝共聚合物(S-1)之顆粒。因此可以下面方法找出此接枝共聚合物(S-1)之接枝效率與折射率。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

「複合橡膠」

五、發明說明 (22)

(凝膠之含量)

將複合橡膠置於甲苯中，於室溫下攪拌 8 小時，而且以 12000rpm 之轉速離心 60 分鐘，然後測定甲苯不溶解部分的重量分率，即為凝膠之含量(重量%)。

(凝膠中異丁烯系聚合物之含量)

以 FTIR 分光計(社島津製作所製)測定複合橡膠中凝膠之 FTIR 光譜，求得 1370cm^{-1} 之強度(由異丁烯系聚合物而來)與 1730cm^{-1} 之強度(由正-丙烯酸丁酯而來)兩者所求得比例，由此強度例可算出異丁烯系聚合物之重量分率(含量、重量%)。

(折射率)

製作一片狀樣品(厚度 0.5mm)，並且以習知普通方法，利用精密的阿貝折射計(Abbe's refractometer; ATAGO Co.,Ltd, 3T)，在常溫下測定該樣品之折射率(無單位)。

[接枝共聚合物]

(接枝效率)

接枝共聚合物之凝膠含量之測定方法與上述測定複合橡膠中凝膠含量之方法相同，由該接枝共聚合物之凝膠含量與複合橡膠之凝膠含量，求出接枝聚合物中凝膠之增加量，該凝膠之增加量，可算出接枝聚合時所使用乙烯系單體(2)量之比例($\times 100$ 重量%)。

(折射率)

與測定上述複合橡膠折射率之方法相同。

製造例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (23)

除了使用末端為丙烯基之聚丁烯取代日石聚丁烯 HV-3000，作為異丁烯系聚合物(以特公平 7-53768 號公報記載之方法所製得，粘度平均分子量 10400)之外，其他如製造實施例 1 所述，製造出與製造實施例 1 相同之橡膠(R-2)，接著並藉由該複合橡膠(R-2)製造出接枝共聚合物(S-2)。

與製造例 1 之相同方法，可求出複合橡膠(R-2)之凝膠含量，凝膠中異丁烯系聚合物含量與折射率，以及接枝共聚合物(S-2)之接枝效率及折射率。其結果與各種平均粒子徑一齊列於表 1 中。

製造例 3

以末端含有矽之聚異丁烯(以特公平 4-69659 公報記載之方法所製得，平均分子量為 10000)60 部作為異丁烯系聚合物，以正-丙烯酸丁酯 40 部作為乙烯系單體(1)，以 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷 1 部作為接枝交聯劑(A)，與甲基丙烯醯酸丙酯 1 部作為接枝交聯劑(B)，並以 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈基)0.5 部作為聚合起始劑進行混合，將該混合物加入硫酸鈉月桂酯 1.4 部溶於水 200 部中，以轉速 30000rpm 之高速攪拌機充分分散後，於均化機 700kg/cm² 之壓力下進行乳化，使之分散。混合液移到具有冷凝器、氮氣導入管與攪拌翼之離析燒瓶，室溫氮氣下，以 200rpm 之轉速攪拌混合，加入水經 10 倍稀釋之濃鹽酸，pH 調整至約為 2，攪拌 15 分鐘。然後於此系之溫度昇溫至 70°C，進行 5 小時之加熱反應，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (24)

反應後加入氫氧化鈉水溶液，將系中和後得到複合膠乳 (rubber latex)。轉化率為 99%。

將一部分的複合膠乳經鹽析、凝固、分離與洗淨後，於 40°C 下乾燥 15 小時，產生複合橡膠 (R-3) 之少量乾物。所得到之複合橡膠 (R-3) 之凝膠含量、凝膠中異丁烯系聚合物含量與折射率，與製造例 1 之方法相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

接著，取上述複合膠乳 (R-3) 中之固形部分 70 部之膠乳，裝入具有冷凝器、氫氣導入管、滴液漏斗與攪拌翼之離析燒瓶，並加入水 260 部、硫酸亞鐵 0.001 部、乙二胺四乙酸鈉 0.004 部與甲醛化硫酸鈉 0.1 部，於氫氣氣流下，以 200rpm 之轉速進行攪拌，並加熱到 70°C。然後以丙醯酸甲酯 30 部作為乙烯系單體 (2)，及作為聚合起始劑之異丙苯氫過氧化物 0.06 部裝入滴液漏斗中，複合膠乳之混合液在 2 小時內滴完後，於 70°C 下攪拌 1 小時，製得接枝共聚合物。轉化率為 99%。

所得之接枝共聚合物乳膠經鹽析、凝固、分離與洗淨後，在 40°C 溫度下乾燥 15 小時，得到接枝共聚合物 (S-3) 顆粒。此接枝共聚合物 (S-3) 之接枝效率與折射率之測定方法與製造實施例 1 相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

製造例 4

除了將製造例 3 之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷由 1 部改為 0.5 部，及甲基丙烯醯酸丙烯酯由 1 部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (25)

改為 0.5 部之外，其他與製造例 3 相同，製得複合橡膠 (R-4)，接著由此複合橡膠 (R-4) 製造接枝聚合物 (S-4)。

複合橡膠 (R-4) 之凝膠含量、凝膠中之異丁烯系聚合物含量與折射率，以及接枝共聚合物 (S-4) 之接枝效率與折射率之測定方法與製造實施例 1 相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

製造例 5

將製造例 4 中末端含有矽基之聚異丁烯 60 部改為 80 部，及正-丙烯酸丁酯 40 部改為 20 部之外，其他與製造例 4 相同，製得複合橡膠 (R-5)，接下來由此複合橡膠 (R-5) 製造接枝聚合物 (S-5)。

複合橡膠 (R-5) 之凝膠含量、凝膠中之異丁烯系聚合物含量與折射率，以及接枝共聚合物 (S-5) 之接枝效率與折射率之測定方法與製造實施例 1 相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

製造例 6

如製造例 3 使用末端含有矽基聚異丁烯 70 部作為異丁烯系聚合物，以苯乙烯 30 部作為乙烯系單體 (1)，以 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷 1 部作為接枝交聯劑 (A)，與甲基丙烯醯酸丙烯酸酯 1 部作為接枝交聯劑 (B)，並以 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈基)0.5 部作為聚合起始劑進行混合，將該混合物加入溶於水 200 部中之硫酸鈉月桂酯 1.4 部，以轉速 30000rpm 之高速攪拌機充分分散後，於均化機 7000kg/cm² 之壓力下進行乳化，使之分散。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

五、發明說明 (26)

混合液移到具有冷凝器、氮氣導入管與攪拌翼之離析燒瓶，室溫氮氣下，以 200rpm 之轉速攪拌混合，於 70°C 下加熱 5 小時反應可得到複合膠乳(rubber latex)。轉化率為 95%。

所得到之一部分複合膠乳經鹽析、凝固、分離與洗淨後，在 40°C 溫度下乾燥 15 小時，得到複合橡膠(R-6)之少量乾物。所得到之複合橡膠(R-6)之凝膠含量、凝膠中異丁烯系聚合物之含量與折射率測定方法與製造實施例 1 相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

接下來取上述複合膠乳(R-6)中之固形部分 70 部之膠乳，裝入具有冷凝器、氮氣導入管、滴液漏斗與攪拌翼之離析燒瓶，並加入水 260 部、硫酸亞鐵 0.001 部、乙二胺四乙酸鈉 0.004 部與甲醛化硫酸鈉 0.1 部，於氮氣氣流下，以 200rpm 之轉速進行攪拌，並加熱到 70°C。然後以丙醯酸甲酯 16.5 部與苯乙烯 13.5 部作為乙烯系單體(2)，以及作為聚合起始劑之異丙苯氫過氧化物 0.06 部裝入滴液漏斗中，複合膠乳之混合液在 2 小時內滴完後，於 70°C 下攪拌 1 小時，製成接枝共聚合物。轉化率為 98%。

所得之接枝共聚合物乳膠經鹽析、凝固、分離與洗淨後，在 40°C 溫度下乾燥 15 小時，得到接枝共聚合物(S-6)之顆粒。此接枝共聚合物(S-6)之接枝效率與折射率之測定方法與製造實施例 1 相同。其結果與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (27)

製造例 7

取末端含有矽之聚異丁烯(以特公平 4-69659 公報記載之方法製造，平均分子量為 5000)100 部，以 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷 1 部作為接枝交聯劑(A)，以庚烷 40 部進行混合，硫酸鈉月桂酯 1.4 部溶於水 200 部中並將該混合物加入，以轉速 30000rpm 之高速攪拌機充分分散後，於均化機 700kg/cm² 之壓力下進行乳化，使之分散。將混合液移到具有冷凝器、氮氣導入管與攪拌翼之離析燒瓶，氮氣氣流下，以 200rpm 之轉速攪拌混合，加入鹽酸使 pH 約為 2 之酸性化於 70°C 下加熱 5 小時。反應終了後以氫氧化鈉水溶液進行中和。然後將得到之一部分膠乳(rubber latex)經鹽析、凝固、分離與洗淨後，於 40°C 下乾燥 15 小時，產生橡膠之少量乾物。所得到之橡膠(R-7A)之凝膠含量、異丁烯系聚合物含量如表 1 所示。

以正-丙烯醯酸丁酯 100 部作為乙烯系單體(1)，並以 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈基)1 部進行混合，將硫酸鈉月桂酯 1.4 部與高級醇 0.7 部溶於水 200 部中，並將該混合物加入當中，以轉速 30000rpm 之高速攪拌機充分分散後，於均化機 700kg/cm² 之壓力下進行乳化，使之分散。將混合液移到具有冷凝器、氮氣導入管與攪拌翼之離析燒瓶，氮氣氣流下，以 200rpm 之轉速攪拌混合，於 70°C 下加熱 5 小時。轉化率為 99%。然後將得到之一部分膠乳(rubber latex)經鹽析、凝固、分離與洗淨後，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明（28）

於 40°C 下乾燥 15 小時，產生橡膠之少量乾物。所得到之橡膠(R-7B)之凝膠含量如表 1 所示。

接著，取橡膠(R-7A)與(R-7B)之固形部分重量比為 6/4 進行混合，取出所製得之複合膠乳之固形部 70 部之膠乳，裝入具有冷凝器、氮氣導入管、滴液漏斗與攪拌翼之離析燒瓶，並加入水 260 部、硫酸亞鐵 0.001 部、乙二胺四乙酸鈉 0.004 部與甲醛化硫酸鈉 0.1 部，於氮氣氣流下，以 200rpm 之轉速進行攪拌，並加熱至 70°C。然後以丙醯酸甲酯 30 部作為乙烯系單體(2)，及作為聚合起始劑之異丙苯氫過氧化物 0.06 部裝入滴液漏斗中，複合膠乳之混合液在 2 小時內滴完後，於 70°C 下攪拌 1 小時。轉化率為 99%。所得之接枝共聚合物乳膠經鹽析、凝固、分離與洗淨後，在 40°C 溫度下乾燥 15 小時，得到接枝共聚合物顆粒。此接枝共聚合物(S-7)之接枝效率與平均粒子徑皆在表 1 中顯示。

另外表 1 中之縮寫符號如下所示。

HV-300：日石聚丁烯 HV-300

AI-PIB：末端為丙烯基之聚異丁烯

Si-PIB：末端含有矽之異丁烯

BA：正-丙烯酸丁酯

St：苯乙烯

TSMA：γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷

AIMA：甲基丙烯酸烯丙酯

MMA：甲基丙烯酸甲酯

表 1

製 造 例	複合橡膠				接枝共聚物				代號						
	組成		特性		組成		特性								
異丁烯系 聚合物	乙烯系單 體(1)	接枝交聯劑 (A)	接枝交聯 劑(B)	凝膠含 量(重量 %)	異丁烯系 聚合物含 量(重量%)	折射率 (-)	平均 粒徑 (μ m)	代號	複合橡膠 (固形部分)	乙烯系單 體(2)	接枝效率 (重量 %)	折射率 (-)	平均粒子 徑(μ m)	代號	
1	HV-3000 (60)	BA (40)	-	AIMA (1)	40	50	1.492	0.18	R-1	R-1 (70)	MMA (30)	70	1.492	0.2	S-1
2	AI-PIB (60)	BA (40)	-	AIMA (1)	50	60	1.492	0.35	R-2	R-2 (70)	MMA (30)	80	1.492	0.4	S-2
3	Si- PIB(60)	BA (40)	TSMMA (1)	AIMA (1)	85	60	1.492	0.35	R-3	R-3 (70)	MMA (30)	99	1.492	0.4	S-3
4	Si- PIB(60)	BA (40)	TSMMA (0.5)	AIMA (0.5)	85	60	1.492	0.35	R-4	R-4 (70)	MMA (30)	99	1.492	0.4	S-4
5	Si- PIB(80)	BA (20)	TSMMA (0.5)	AIMA (0.5)	85	80	1.500	0.53	R-5	R-5 (70)	MMA (30)	99	1.497	0.6	S-5
6	Si- PIB(70)	St (30)	TSMMA (1)	AIMA (1)	90	70	1.533	0.44	R-6	R-6 (70)	MMA (16.5) St (13.5)	99	1.533	0.5	S-6
7	Si-PIB (100)	BA(100)	TSMMA (1)	- AIMA (0.5)	85 95	100 0	1.508 1.466	0.30 0.25	R-7A R-7B	R-7A (42) R-7B (28)	MMA (30)	90	- 0.35	S-7	

33

五、發明說明 (29)

A7
B7

五、發明說明(30)

實施例 1
以甲基丙烯酸系樹脂(PARAPET G1000, CRIL 製, 折射率 1.492, 以下稱為 PMMA)84 部作為熱可塑性樹脂與接枝共聚合物(S-1)16 部相配合, 使用設有出口之二軸擠壓機(32mm, L/D=25.5), 將溫度設定在 230°C 進行擠壓混練, 造成顆粒化。

所得顆粒於 80°C 下經過 15 小時的乾燥後, 將溫度設定在 230°C 供設出成形, 得到 120mm×120mm, 厚度 3mm 之物性評價用平板樣品。

所製成樣品之模糊度與加德鈉衝擊強度(Gardener impact strength)由下列方法測定。其結果如表 2 所示。

(模糊度)

依 ASTM D1003 所規定之方法, 來測定具有透明性指標之模糊度(%)。

加德鈉衝擊強度

依 ASTM D3029-G8 所規定之方法, 於 23°C 或 0°C 中測定具有耐衝擊性指標之加德鈉衝擊強度。

實施例 2~8

如實施例 1 所述, 將 PMMA 之量與接枝共聚合物之種類及其劑量, 變更如表 1 所示, 同樣地以實施例 1 之方法製造顆粒, 由該顆粒製造出平板樣品。

以實施例 1 之方法, 同樣對樣品之模糊度與加德鈉衝擊強度進行測定。其結果如表 2 所示。

比較例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明(31)

如實施例 1 所述，使用丙烯基系耐衝擊性改良劑之 CARNACE FM-21(鐘淵化學工業社製，折射率 1.466，以下稱為 FM-21)來代替接枝共聚合物(S-1)16 部，與實施例 1 同樣方法製得顆粒，經由該顆粒可製造出平板樣品。所得樣品之模糊度與加德鈉衝擊強度，與實施例 1 的方法相同進行測定。其結果如表 2 所示。

比較例 2

如實施例 8 所述，以 FM-219 部代替接枝共聚合物(S-4)9 部，如實施例 8 的方法同樣製得顆粒，經由該顆粒製造出平板樣品。

所得樣品之模糊度與加德鈉衝擊強度，如實施例 1 之方法同樣地進行測定。其結果如表 2 所示。

比較例 3

如實施例 1 所述，但不使用接枝共聚合物(S-1)，由 8 部的 PMMA 改變成為 100 部，如實施例 1 方法同樣製得顆粒，經由該顆粒製造出平板樣品。

所得樣品之模糊度與加德鈉衝擊強度，以實施例 1 之方法同樣進行測定。其結果如表 2 所示。

五、發明說明 (32)

表 2

實施例 號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			樣品之物性		
	熱可塑性樹脂 (PMMA)	接枝共聚物	耐衝擊性改良劑 (FM-2I)	模糊度(%)	加德鈉衝擊強度(kg·cm)	
					23°C	0°C
1	84	S-1 (16)	—	20	32	24
2	60	S-1 (40)	—	30	70	50
3	84	S-2 (16)	—	16	33	25
4	60	S-2 (40)	—	24	71	51
5	84	S-3 (16)	—	8	35	28
6	60	S-3 (40)	—	12	75	55
7	84	S-4 (16)	—	8	37	30
8	91	S-4 (9)	—	4	23	16
比較例						
1	84	—	16	(不透明)	22	10
2	91	—	9	(不透明)	12	6
3	100	—	—	0.8	<5	<5

從表 2 顯示，得知由本發明熱可塑性樹脂組合物所得到之實施例 1~8 之樣品，其透明性佳，加德鈉衝擊強度大，且耐衝擊性也相當好。另外實施例 1~8 之樣品與比較例 1~3 之樣品相較之下，尤其是在低溫(0°C)時，實施例 1~8 具有相當大的加德鈉衝擊強度。

實施例 9

以氯乙烯系樹脂(S1008，鐘淵化學工業社製，折射率 1.540，以下稱為 PVC)100 部作為熱可塑性樹脂，二丁基馬來酸酯 3 部，與硬脂酸 0.5 部所構成的混合物，配合接枝共聚物(S-4)10 部，於設定溫度 180°C 之滾筒進行混練 8 分鐘。溫度設定在 190°C 經熱壓成形，得厚度為 3mm 之片材。

五、發明說明(33)

如下所述，如實施例 1 之方法同樣地測定片材之模糊度及艾佐德衝擊強度(Izod impact strength)，與耐氣候性。其結果如表 3 所示。

(艾佐德衝擊強度)

根據 ASTM D256-56 規定之方法，對設有 V 型切口之試樣(片材)，測定其在 23°C 之下具有耐衝擊性指標之艾佐德衝擊強度(kg · cm/cm²)。

(耐氣候性)

將片材置晝光老化試驗機(sunshine weather ometer)(SUGA 試驗機社製，63°C 以上與有雨之情況下)上 500 小時或 1000 小時之後，與上述相同測定艾佐德衝擊強度(kg · cm/cm²)。

實施例 10~11

如實施例 9，以接枝共聚合物(S-5)10 部(實施例 10)取代接枝共聚合物(S-4)10 部，並且使用接枝共聚合物(S-7)10 部(實施例 11)，得到與實施例 9 相同之片材。

使用與實施例 1 相同的方法來測定片材之模糊度、艾佐德衝擊強度與耐氣候性。其結果如表 3 所示。

比較例 4

如實施例 9，其中以 FM-21 10 部代替接枝共聚合物(S-4)10 部，得到與實施例 9 相同之片材。

使用與實施例 1 之相同方法來測定片材之模糊度、艾佐德衝擊強度與耐氣候性。其結果如表 3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 3

實施例號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			片材之物性			
	熱可塑性樹脂(PVC)	接枝共聚合物	耐衝擊性改良劑(FM-21)	模糊度 (%)	艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²)	耐氣候性(艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²))	
9	100	S-4 (10)	-	50	100	500 小時	1000 小時
10	100	S-5 (10)	-	40	120	80	55
11	100	S-7 (10)	-	60	80	95	70
比較例 4	100	-	10	65	35	60	40
						20	10

五、發明說明 (34)

五、發明說明 (35)

由表 3 之結果得知，由本發明之熱可塑性樹脂組合物得到實施例 9~11 之片材，與使用以往耐衝擊性改良劑得到比較例 4 之片材相比較之下，本發明之艾佐德擊強度高，且耐衝擊性佳，即使經過 500 小時與 1000 小時之後，其艾佐德衝擊強度很高，以及耐氣候性也相當良好。

實施例 12~13

含有 PVC 100 部、二丁基馬來酸酯 3 部以及硬脂酸 0.5 部之混合物，配合接枝共聚合物(S-6)10 部(實施例 12)與 15 部(實施例 13)，溫度設定在 180°C，以滾筒混合進行 8 分鐘。將溫度設定在 190°C 經過熱壓成形，得到厚度為 3mm 之片材。

使用如實施例 6 之同樣方法來測定片材之模糊度及艾佐德衝擊強度，與耐氣候性。其結果如表 4 所示。

比較例 5~6

如實施例 12，以氯乙烯系樹脂用丙烯基系透明耐衝擊性改良劑 W-300(三菱製，折射率 1.54，以下稱為 W-300)10 部(比較例 5)代替接枝共聚合物(S-6)10 部，或者以 HIA-80(KUREHA 化學工業社製，折射率 1.54，以下稱為 HIA-80)10 部(比較例 6)代替接枝共聚合物(S-6)10 部，可得到與實施例 12 相同之片材。

使用與實施例 6 相同的方法，測定片材之模糊度及艾佐德衝擊強度，與耐氣候性。其結果如表 4 所示。

比較例 7

如實施例 12 所述，除了不使用接枝共聚合物(S-6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (36)

之外，其他與實施例 12 相同，可得到與實施例相同之片材。

使用與實施例 9 相同的方法，測試所得片材之模糊度、艾佐德衝擊強度，與耐氣候性。其結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 訂 線

表 4

實施例號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			片材之物性			
	熱可塑性樹脂 (PVC)	接枝共聚 合物(S-6)	耐衝擊性改 良劑 (FM-21)	模糊度 (%)	艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²)	耐氣候性(艾佐德衝擊強 度(kg · cm/cm ²))	
12	100	10	-	8	50	500 小時	1000 小時
13	100	15	-	12	80	30	20
比較例 5	100	-	W-300(10)	10	16	50	30
比較例 6	100	-	HIA- 80(10)	11	15	8	3
比較例 7	100	-	-	7	5	7	3

A7
B7

五、發明說明 (37)

五、發明說明（38）

由表 4 所得之結果得知，由本發明之熱可塑性樹脂組合物所製得實施例 12~13 之片材，模糊度小，透明性良好，與使用習知耐衝擊性改良劑所得到比較例 5~6 之片材，及只有使用熱可塑性樹脂所構成比較例 7 之片材相比較之下，艾佐德衝擊強度明顯地高出許多，耐氣候性也非常好，並且在經過 500 小時與 1000 小時之後，艾佐德衝擊強度仍然很高，且為耐氣候性佳的物質。

實施例 14

以聚丙烯系樹脂(NOBUREN D501，住友化學工業社製，折射率 1.503，以下稱 PP)100 部作為熱可塑性樹脂，並以複合橡膠(R-5)10 部配合。使用設有出口之二軸擠壓機(32mm，L/D=25.5)，將溫度設定在 200℃ 進行擠壓混練，造成顆粒化。

所得顆粒於 80℃ 下經過 15 小時的乾燥後，將溫度設定在 230℃ 以供設出成形，得到 120mm×120mm，厚度 1mm 之物性評價用平板樣品。

測定厚度 1mm 樣品之模糊度與艾佐德衝擊強度之方法與實施例 9 相同。其結果如表 5 所示。

比較例 8

如實施例 14 所述，除了以乙烯-丙烯共聚合橡膠(TAFUMA-P0680，三井石油化學工業社製，折射率為 1.48，以下稱為 EPR)10 部代替複合橡膠(R-5)10 部之外，其他如實施例 14 的方法製造顆粒，由顆粒製造出平板樣品。

五、發明說明 (38)

使用與實施例 14 相同之測定方法，對樣品之模糊度與艾佐德衝擊強度進行測試。其結果如表 5 所示。

比較例 9

如實施例 14 所述，除了不使用複合橡膠(R-5)之外，其他與實施例 14 之方法相同來製造顆粒，由顆粒製造出平板樣品。

使用與實施例 14 相同之測定方法，對樣品之模糊度與艾佐德衝擊強度進行測試。其結果如表 5 所示。

表 5

實施例 號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			樣品之物性	
	熱可塑性樹 脂(PP)	複合橡膠 (R-5)	耐衝擊性改良 劑(EPR)	模糊度 (%)	艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²)
14	100	10	-	60	25
比較例 8	100	-	10	不透明	20
比較例 9	100	-	-	75	5

由表 5 之結果得知，本發明之熱可塑性樹脂組合物所得到之實施例 14 樣品，其透明性佳、艾佐德擊强度高，且耐衝擊性也相當良好。

實施例 15~16

以環狀聚合聚烯烴(APEL60123，三井化學工業社製，折射率 1.534，以下稱為 COC)100 部作為熱可塑性樹脂，並配合複合橡膠(R-6)20 部，使用設有出口之二軸擠壓機(32mm，L/D=25.5)，將溫度設定在 260℃ 進行擠

五、發明說明（40）

壓混練，造成顆粒化。

所得顆粒於 80°C 下經過 15 小時的乾燥後，將溫度設定在 260°C 以供設出成形，得到 120mm×120mm，厚度 1mm 或 3mm 之物性評價用平板樣品。

此外，對於 COC 與複合橡膠(R-6)方面，以 COC100 部配合複合橡膠(R-6)30 部之外，其他部分與上述方法相同來製造平板樣品(實施例 16)。

使用與實施例 14 相同的方法，測定厚度 1mm 或 3mm 樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 6 所示。

比較例 10

如實施例 15 所述，除了以 EPR20 部代替複合橡膠(R-6)20 部之外，其他部分與實施例 15 相同，製造顆粒，由顆粒製造平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之模糊度與艾佐德衝擊強度。其結果如表 6 所示。

比較例 11

如實施例 15 所述，除了不使用複合橡膠(R-6)之外，其他與實施例 15 之方法相同來製造顆粒，由顆粒製造出平板樣品。

使用與實施例 14 相同之測定方法，針對樣品之模糊度與艾佐德衝擊強度進行測試。其結果如表 6 所示。

五、發明說明(41)

表 6

實施例 號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			樣品之物性	
	熱可塑性樹脂 (COC)	複合橡膠 (R-6)	耐衝擊性改 良劑(EPR)	模糊度 (%)	艾佐德衝擊強度 (kg·cm/cm ²)
15	100	20		10	30
16	100	30	-	15	40
比較例 10	100	-	20	(不透明)	20
11	100	-	-	2	35

由表 6 之結果得知，由本發明之熱可塑性樹脂組合物得到實施例 15~16 之樣品，其透明性佳，此外與比較例 10~11 之樣品相比較之下，本發明之艾佐德擊強度較高，及耐衝擊性也相當良好。

實施例 17

以聚碳酸鹽(L-1250，帝人化成社製，以下稱為 PC)100 部作為熱可塑性樹脂，並配合接枝共聚合物(S-5)10 部，使用設有出口之二軸擠壓機(32mm，L/D=25.5)，將溫度設定在 260°C 進行擠壓混練，造成顆粒化。

所得顆粒於 80°C 下經過 15 小時的乾燥後，將溫度設定在 260°C 以供設出成形，得到 120mm×120mm，厚度 3mm 之物性評價用平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 7 所示。

比較例 12

五、發明說明 (42)

如實施例 17 所述，除了以 10 部的 FM-21 代替接枝共聚合物(S-5)10 部之外，其他部分與實施例 17 之方法相同，製造顆粒，由顆粒製造平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 7 所示。

比較例 13

如實施例 17 所述，除了不使用接枝共聚合物(S-5)之外，其他部分與實施例 17 之方法相同，製造顆粒，由顆粒製造平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 7 所示。

表 7

實施例 號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			樣品之物性
	熱可塑性樹脂 (PC)	接枝共聚合物 (S-5)	耐衝擊性改良 劑(FM-21)	艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²)
17	100	10	—	70
比較例 12	100	—	10	50
13	100	—	—	8

由表 7 之結果得知，由本發明之熱可塑性樹脂組合物得到實施例 17 之樣品，與比較例 12~13 之樣品相比較之下，本發明之艾佐德衝擊強度較高，及耐衝擊性也相當良好。

實施例 18

以對苯二甲酸丁二酯(JURANEKACE2002, Polyplastic

五、發明說明 (43)

社，以下稱為 PBT)100 部作為熱可塑性樹脂，並配合接枝共聚合物(S-5)10 部，使用設有出口之二軸擠壓機(32mm, L/D=25.5)，將溫度設定在 260°C 進行擠壓混練，造成顆粒化。

所得顆粒於 80°C 下經過 15 小時的乾燥後，將溫度設定在 260°C 以供設出成形，得到 120mm×120mm，厚度 3mm 之物性評價用平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表所示。

比較例 14

如實施例 18 所述，除了以 10 部的 FM-21 代替接枝共聚合物(S-5)10 部之外，其他部分與實施例 17 之方法相同，製造顆粒，由顆粒製造平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 8 所示。

比較例 15

如實施例 18 所述，除了不使用接枝共聚合物(S-5)之外，其他部分與實施例 18 之方法相同，製造顆粒，由顆粒製造平板樣品。

使用與實施例 14 相同的方法，測定樣品之艾佐德衝擊強度。其結果如表 7 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (44)

表 8

實施例 號碼	熱可塑性樹脂組合物之組成(部)			樣品之物性
	熱可塑性樹脂 (PBT)	接枝共聚合物 (S-5)	耐衝擊性改良 劑(FM-21)	艾佐德衝擊強度 (kg · cm/cm ²)
18	100	10	-	15
比較例 14	100	-	10	10
15	100	-	-	3

由表 8 之結果得知，由本發明之熱可塑性樹脂組合物得到實施例 18 之樣品，與比較例 14~15 之樣品相比較之下，本發明之艾佐德擊強度較高，及耐衝擊性也相當良好。

本發明之熱可塑性樹脂組合物，其成形性佳，此熱可塑性樹脂原本具有之性質，例如可維持良好的透明性，耐氣候性、熱安定性等，特別是可呈現出優良的耐衝擊性。

因此本發明之熱可塑性樹脂組合物，例如包裝材料、建築、土木材料、汽車用材料、家電製品用材料、其他雜貨品用材料等之範疇，可使用在有用之片材、薄膜、板、奇怪的押出成形品、壓延機成形品、瓶子等吹煉成形品，可適用於汽車與家電製品之各種射出成形品等的製造上，因此具有非常大之工業價值。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

四、中文發明摘要(創作之名稱: 熱可塑性樹脂組合物)

本發明係提供一種可維持良好透明性、耐氣候性、熱安定性，且呈現出優良耐衝擊性之熱可塑性樹脂。

本發明係有關於一種熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物，較佳為相互纏結至無法分離地複合橡膠，以及在該複合橡膠上以烯乙系單體進行接枝聚合成接枝共聚物，將至少 1 種以上之該接枝共聚物與熱可塑性樹脂組成熱可塑性樹脂組合物。而且在異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基，若有需要時可含有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑之部分，乙烯系聚合物含有丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯基化合物之重覆單位，若有需要可含有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑之部分，較佳為異丁烯系聚合物與乙烯

英文發明摘要(創作之名稱: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION)

An object of the present invention is to provide a thermoplastic resin composition exhibiting good impact resistance, with maintaining excellent transparency, weather resistance and thermal stability. The thermoplastic resin composition is a composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer, said composite rubber comprises an isobutylene polymer and a vinyl polymer which are preferably entangled with each other so as not to be separated and said graft copolymer is obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber; and is a composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer, said composite rubber comprises the isobutylene polymer having a reactive functional

四、中文發明摘要（創作之名稱：

系聚合物為相互纏結至無法分離之複合橡膠，而且在該複合橡膠上，以乙烯系單體經接枝聚合成接枝共聚合物，至少 1 種以上之該接枝共聚合物與熱可塑性樹脂組成熱可塑性樹脂組合物。

英文發明摘要（創作之名稱：

group on its molecular end and/or chain and, if necessary, a moiety derived from a crosslinking agent and/or graft-linking agent and the vinyl polymer having a recurring unit derived from an acrylic ester and/or aromatic alkeny compound and, if necessary, a moiety derived from the crosslinking agent and/or graft-linking agent and said graft copolymer is obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

袋

訂

泉

六、申請專利範圍

1.一種熱可塑性樹脂組合物，其中由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物構成複合橡膠，而且在該複合橡膠上，將乙烯系單體經由接枝聚合構成接枝共聚合物，該接枝共聚合物之至少一種與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物。

2.根據申請專利範圍第 1 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠中之異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物，為相互纏結成無法分離之構造。

3.根據申請專利範圍第 1 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠為異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物之混合物。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠由異丁烯系聚合物佔 1~99 重量%，與乙烯系聚合物佔 99~1 重量%所構成。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠由異丁烯系聚合物佔 10~90 重量%，與乙烯系聚合物佔 90~10 重量%所構成。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物具有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑之部分。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物由 50 重量%以上衍生自異丁烯單位所構成，且在異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

六、申請專利範圍

8.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中含有鹵素基團、乙烯基、丙烯基、異丙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基與含矽基團之至少一種反應性官能基。

9.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中含有由二烯系單體所衍生而來之反應性官能基。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中，以含有丙烯基或含矽之基團作為反應性官能基。

11.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中乙烯系聚合物具有由架橋劑且/或接枝交聯劑衍生而來之部分。

12.根據申請專利範圍第 11 項之熱可塑性樹脂組合物，其中乙烯系聚合物由衍生自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、芳香族鏈烯化合物與丙腈化合物之至少一種反覆單位所構成。

13.根據申請專利範圍第 11 項之熱可塑性樹脂組合物，其中乙烯系聚合物由衍生自丙烯酸酯與芳香族鏈烯化合物之至少一種反覆單位所構成。

14.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠為平均粒徑 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 之粒子。

15.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性

六、申請專利範圍

樹脂組合物，其中複合橡膠之凝膠含量為 20 重量%以上。

16.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中接枝用之乙烯系聚合物為丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、芳香族鏈烯化合物與丙腈化合物之至少一種。

17.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中接枝用共聚合物含有複合橡膠 30~95 重量%，及乙烯系單體佔 70~5 重量%之接枝共聚合物。

18.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中熱可塑性樹脂為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚烯烴、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚胺醯、聚亞苯基醚、聚縮醛、聚砜、聚亞苯基硫醚、聚醯亞胺、聚醚酮及聚烯丙酯之至少一種。

19.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項熱可塑性樹脂組合物，其中熱可塑性樹脂為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯以及環狀聚烯烴之至少 1 種。

20.一種熱可塑性樹脂組合物，乃由分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基之異丁烯系聚合物，與衍生自丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯化合物之重覆單位構成之乙烯系聚合物，兩者構成複合橡膠，並且在該複合橡膠上，以乙烯系單體進行接枝聚合成接枝共聚合物，該接枝共聚合物的至少一種與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

21. 一種熱可塑性樹脂組合物，乃由分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基，以及具有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑部分之異丁烯系聚合物，與衍生自丙烯酸酯且/或芳香族鏈烯化合物之重覆單位所構成，以及具有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑部分之乙烯系聚合物，兩者構成複合橡膠，並且在該複合橡膠上，以乙烯系單體進行接枝聚合成接枝共聚物，該接枝共聚物的至少一種與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物。

22. 根據申請專利範圍第 20 項或 21 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠中之異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物為無法分離之相互纏結構造。

23. 根據申請專利範圍第 20 項或 21 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠為異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物之混合物。

24. 根據申請專利範圍第 20 項或 21 項之熱可塑性樹脂組合物，其中熱可塑性樹脂為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚烯烴、聚碳酸酯與聚酯之至少 1 種。

25. 根據申請專利範圍第 20 項或 21 項之熱可塑性樹脂組合物，其中熱可塑性樹脂為聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、環狀聚烯烴之至少 1 種，該熱可塑性樹脂之折射率，與複合橡膠以及接枝共聚物之至少 1 種之折射率實質上為相等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

公告本

修正 90.4.-9
本 年 月 日
補充

申請日期	86.9.26
案 號	86114110
類 別	C08L 9/00

A4
C4

442539

(以上各欄由本局填註) 第 86114110 號說明書修正本 修正日期:90.04.09

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	熱可塑性樹脂組合物
	英 文	THERMOPLSATIC RESIN COMPOSITION
二、發明 創作人	姓 名	1.青山泰三 2.木村勝彥
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	1.日本國兵庫縣高砂市西畑4丁目13番10號 2.日本國兵庫縣明石市東藤江2丁目1番72號
	姓 名 (名稱)	鍾淵化學工業股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目二番四號
	代 表 人 姓 名	古田武

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

六、申請專利範圍

1.一種熱可塑性樹脂組合物，其中由異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物構成複合橡膠，而且在該複合橡膠上，將乙烯系單體經由接枝聚合構成接枝共聚合物，該接枝共聚合物之至少一種與熱可塑性樹脂構成熱可塑性樹脂組合物。

2.根據申請專利範圍第 1 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠中之異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物，為相互纏結成無法分離之構造。

3.根據申請專利範圍第 1 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠為異丁烯系聚合物與乙烯系聚合物之混合物。

4.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠由異丁烯系聚合物佔 1~99 重量%，與乙烯系聚合物佔 99~1 重量%所構成。

5.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中複合橡膠由異丁烯系聚合物佔 10~90 重量%，與乙烯系聚合物佔 90~10 重量%所構成。

6.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物具有衍生自架橋劑且/或接枝交聯劑之部分。

7.根據申請專利範圍第 1 或 2 或 3 項之熱可塑性樹脂組合物，其中異丁烯系聚合物由 50 重量%以上衍生自異丁烯單位所構成，且在異丁烯系聚合物之分子末端且/或分子鏈中具有反應性官能基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線