[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 67/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580013131.2

[43] 公开日 2007 年 4 月 11 日

[11] 公开号 CN 1946801A

[22] 申请日 2005.4.14
[21] 申请号 200580013131.2
[30] 优先权
[32] 2004. 4.26 [33] JP [31] 129600/2004
[32] 2005. 1.11 [33] JP [31] 003362/2005
[86] 国际申请 PCT/JP2005/007220 2005.4.14
[87] 国际公布 WO2005/103149 日 2005.11.3
[85] 进入国家阶段日期 2006.10.26
[71] 申请人 株式会社钟化
地址 日本大阪
[72] 发明人 砂川武宣 中西靖 植田贵志
武田义规 三枝一范
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 健
权利要求书 4 页 说明书 57 页

[54] 发明名称

热塑性聚酯树脂用增粘剂及将其配入而形成的热塑性聚酯树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及热塑性聚酯树脂用增粘剂、热塑性聚酯树脂组合物及成型体，所述热塑性聚酯树脂用增粘剂的特征在于是用通过乳液聚合制造的乳液聚合物 0.5 ~ 30 重量份包覆通过悬浮聚合法制造的玻璃化转变温度为 60℃以上、体积平均粒径为 50 ~ 500 μm 的聚合物粒子 100 重量份而形成的，且上述通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子对热塑性聚酯树脂具有反应性。

1、热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于是用通过乳液聚合制造的乳液聚合物0.5～30重量份包覆通过悬浮聚合法制造的玻璃化转变温度为60℃以上、体积平均粒径为50～500μm的聚合物粒子100重量份而形成的，且上述通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子对热塑性聚酯树脂具有反应性。

2、权利要求1所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于上述通过悬浮聚合法制造的对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子含有选自环氧基、羟基、羧基、烷氧基、异氰酸酯基、酸酐基、酰氯基团中的1种或2种以上的反应性基团。

3、权利要求1或2所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯15～100重量%、（b）可与其共聚的乙烯基类单体0～85重量%[（a）、（b）合计为100重量%]而得到的，并且重均分子量为1000～40万。

4、权利要求1～3中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯15～95重量%、（b）其它（甲基）丙烯酸酯5～85重量%及（c）可与它们共聚的乙烯基类单体0～80重量%[（a）、（b）、（c）合计为100重量%]而得到的，并且重均分子量为4万～15万。

5、权利要求1～3中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯15～95重量%、（b）芳香族乙烯基类单体5～85重量%及（c）可与它们共聚的其它单体0～80重量%[（a）、（b）、（c）合计为100重量%]而得到的，并且重均分子量为4万～15万。

6、权利要求1～5中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特

征在于通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子的折射率为1.55～1.58。

7、权利要求1～6中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过乳液聚合制造的乳液聚合物的维卡软化温度为80℃以上。

8、权利要求1～7中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过乳液聚合制造的乳液聚合物是通过以下方式获得的：使甲基丙烯酸甲酯50～95重量%、具有碳数2～8的烷基的甲基丙烯酸烷基酯5～50重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体0～20重量%的混合物60～95重量份进行乳液聚合，在其的生成聚合物胶乳的存在下，添加选自丙烯酸烷基酯及除甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯中的一种以上的单体20～80重量%、甲基丙烯酸甲酯20～80重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体0～20重量%的混合物5～40重量份，并使总量为100重量份，进行聚合。

9、权利要求1～8中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过乳液聚合制造的乳液聚合物具有至少3层的结构，该结构是通过以下方式形成的：在由甲基丙烯酸甲酯、共聚性单体及交联性单体组成的混合物聚合而成的聚合物的存在下，使由丙烯酸烷基酯、共聚性单体及交联性单体组成的混合物进行聚合，在这样聚合而成的2层聚合物的存在下，再使由（甲基）丙烯酸烷基酯及共聚性单体组成的单体混合物进行聚合。

10、权利要求1～9中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于通过乳液聚合制造的乳液聚合物是由以下部分构成的核-壳型接枝共聚物：（a）由含有丁二烯单体30～100重量%、芳香族乙烯基类单体0～70重量%、可共聚的乙烯基类单体0～10重量%及交联性单体0～5重量%的单体混合物进行聚合而形成的丁二烯类共聚物的核40～90重量份，（b）由含有芳香族乙烯基类单体60～98重量%、含有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸烷基酯2～40重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体0～20重量%的单体混合物进行聚合而形成的内层壳5～40重量份，（c）由含有芳香族乙烯基类单体10～100重量%、烷基的碳数为1～8

的（甲基）丙烯酸烷基酯 0～90 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～50 重量%的单体混合物进行聚合而形成的外层壳 5～20 重量份[(a)、(b)、(c)合计为 100 重量份]。

11、热塑性聚酯树脂组合物，该组合物是相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，配入 0.1～50 重量份的权利要求 1-10 中所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂而形成的。

12、权利要求 11 所述的热塑性聚酯树脂组合物，其中相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，含有核-壳型接枝共聚物 1～50 重量份。

13、权利要求 12 所述的热塑性聚酯树脂组合物，其特征在于核-壳型接枝共聚物含有 50～95 重量份的核层和 5～50 重量份的壳层，其中核层是由含有丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体 35～100 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～65 重量%、可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%及多官能性单体 0～5 重量%的单体混合物进行聚合而形成、且玻璃化转变温度为 0℃以下的橡胶状聚合物，壳层是由含有甲基丙烯酸烷基酯单体 10～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体 0～60 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～90 重量%、氰化乙烯基类单体 0～25 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的单体混合物进行聚合而形成的聚合物。

14、权利要求 11～13 中任一项所述的热塑性聚酯树脂组合物，其特征在于上述热塑性聚酯树脂为聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯、或含有衍生自脂肪族二醇或环式脂肪族二醇中的至少一种或它们的组合及至少 1 种二元酸的单元的热塑性聚酯树脂。

15、权利要求 14 所述的热塑性聚酯树脂组合物，其特征在于上述聚对苯二甲酸亚烷基酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或者含有衍生自乙二醇或环己烷二甲醇及间苯二甲酸的单元的共聚酯。

16、权利要求 11～13 中任一项所述的热塑性聚酯树脂组合物，其特征在于上述热塑性聚酯树脂是聚乳酸类树脂。

17、由权利要求 11～16 中任一项所述的热塑性聚酯树脂组合物形成的成型体。

18、权利要求 17 所述的成型体，其特征在于是通过挤出成型获得

的。

19、权利要求 17 所述的成型体，其特征在于是通过压延成型获得的。

20、权利要求 17 所述的成型体，其特征在于是通过吹塑成型获得的。

21、权利要求 17 所述的成型体，其特征在于是通过注射成型获得的。

22、发泡性热塑性聚酯树脂组合物，其为相对于热塑性聚酯树脂100重量份，配入权利要求1～10中任一项所述的热塑性聚酯树脂用增粘剂0.1～50重量份及发泡剂0.1～20重量份而形成的。

23、由权利要求 22 所述的发泡性热塑性聚酯树脂组合物形成的发泡成型体。

热塑性聚酯树脂用增粘剂及将其配入而形成的热塑性聚酯树脂组合物

技术领域

本发明涉及用于改善热塑性聚酯树脂在挤出成型、压延成型、吹塑成型、注射成型，特别是异型、板、管等的挤出成型中的成型加工性的热塑性聚酯树脂用增粘剂，以及含有它的、成型加工性优异的热塑性聚酯树脂组合物。

背景技术

热塑性聚酯树脂是透明性、机械特性、阻气性、耐热性等物理性质、耐溶剂性、耐酸性、耐碱性等化学性质、经济性及再利用性优异的聚合物，因此在以瓶等包装材料为主的各种领域中得到了广泛应用。特别是最近，人们正在对利用其表面性能的片材、膜、异型挤出等挤出用途进行研究。

另一方面，由于聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等热塑性聚酯树脂的熔融粘度通常对温度依赖性大，因此在熔点以上的温度范围内实施的注射成型、挤出成型等熔融加工中，熔融粘度低，是不利的。

为了提高热塑性聚酯树脂的成型加工性，人们一直在研究配入与这些树脂具有相溶性的共聚物作为熔融粘度调节剂（增粘剂）。

例如，日本专利申请公开平 1-268761 号公报中公开了对于热塑性树脂，配入由重均分子量为 50 万以上的特定（甲基）丙烯酸酯构成的共聚物的方法；日本专利申请公开平 6-41376 号公报中公开了对于热塑性聚酯树脂，配入重均分子量为 100 万～400 万、由苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸酯构成的共聚物的方法；日本专利申请公开昭 62-187756 号公报中公开了对于聚对苯二甲酸乙二醇酯，配入含有 5%以上的甲基丙烯酸缩水甘油酯的乙烯基类共聚物的方

法。但是，并没有看到为了确保瓶、异型或管等挤出成型中的稳定成型性，热塑性聚酯树脂组合物熔融粘度有充分和飞跃性地提高。

另外，日本专利申请公开昭 62-149746 号公报中公开了添加重均分子量 900 以上的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的方法。根据该方法，可以看到熔融粘度飞跃性的升高，但是同时所获得的成型体出现了收缩或光泽不足等的问题。

另外，在热塑性聚酯树脂中，已知聚乳酸类树脂具有生物降解性，可通过土壤中或水中的微生物等的作用而发生分解，最终形成无害的物质，最近受到了关注。另外，由于其为透明性、机械特性、耐热性等物理性质、耐溶剂性、耐酸性、耐碱性等化学性质、经济性及再利用性优异的聚合物，因此最近在以片材、膜等包装材料为主的各种领域中得到了广泛的应用。

另一方面，由于聚乳酸类树脂的熔融粘度通常对温度依赖性大，因此在熔点以上的温度范围内实施的注射成型、而特别是挤出成型等熔融加工中，熔融粘度低，是不利的。因此，为了提高聚乳酸类树脂的成型加工性，人们一直在研究配入与这些树脂具有相溶性的共聚物作为熔融粘度调节剂（增粘剂）。

例如，日本专利公开 2002-129042 号公报及 2004-269720 号公报中公开了对于聚乳酸类树脂，配入聚四氟乙烯或（甲基）丙烯酸酯类聚合物的方法。但是，对于该方法，并没有看到为了确保瓶、异型或管等挤出成型中的稳定成型性、表面性能，熔融粘度达到了足够水平的飞跃性地提高。

因此，对于这些热塑性聚酯树脂，人们强烈期待着对挤出成型中拉伸不良、壁厚不均等尺寸精度不良等成型加工性的改善，以及对成型制品收缩、光泽不足、表面粗糙等表面性能的改善。

另外，由于热塑性聚酯树脂通常易于水解而发生分子量降低，因此使熔融粘度进一步下降，熔融加工变得更加困难。由于热塑性聚酯树脂的这种水解会容易因乳化剂等离子性夹杂物的影响而得到促进，因此采用乳化剂大量残留的乳液聚合法进行热塑性聚酯树脂用增粘剂

的聚合是不利的。

作为对该问题进行改进的方法，一般认为是选择几乎不使用离子性夹杂物的悬浮聚合作为热塑性聚酯树脂用增粘剂的聚合方法。但是，由于悬浮聚合法通常容易导致所获得的粒子的平均粒径极宽，因此产生了大量微粉，存在着脱水时固液分离性差、以及在脱水排水中使微粉流出的问题。

而且，在为了达到对热塑性聚酯树脂的良好分散性而制备分子量较低的聚合物时，还存在着在干燥工序中聚合物发生热熔结、粉末结块性恶化的问题。

本发明的课题是获得热塑性聚酯树脂用增粘剂及含有它的热塑性聚酯树脂组合物，该热塑性聚酯树脂用增粘剂用于使热塑性聚酯树脂的熔融粘度产生飞跃性地提高，使得在挤出成型、吹塑成型、压延成型、注射成型及发泡成型中能够具有稳定的成型加工性，且可获得表面性能优异的成型体。

另外，本发明的课题还在于解决在制备低分子量聚合物的情况下干燥工序中的热熔结问题、悬浮聚合时大量产生微粉、脱水时过滤性差的问题、热塑性聚酯树脂加工时热塑性聚酯树脂由于水解而导致熔融粘度低的问题。

本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂可以使热塑性聚酯树脂的熔融粘度得到飞跃性的提高。含有该热塑性聚酯树脂用增粘剂的热塑性聚酯树脂组合物可以在挤出成型、吹塑成型、压延成型、注射成型及发泡成型中进行稳定地加工，所获得的成型品的表面性能及透明性也得到了改善。

另外，虽然通过悬浮聚合法获得的本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂具有低分子量，因而玻璃化转变温度低，其本身在制造时的干燥工序中容易产生热熔结或导致粉末结块性恶化，但是通过在其表面覆盖通过乳液聚合获得的硬质粒子，可以大幅度地改善热熔结性。

另外，通过在热塑性聚酯树脂中配入由上述增粘剂和特定种类及用量的单体混合物进行聚合所获得的核-壳型接枝共聚物，可以实现以

往技术所难以达到的飞跃性增粘效果及耐冲击强度。

发明内容

本发明涉及热塑性聚酯树脂用增粘剂，其特征在于是用通过乳液聚合制造的乳液聚合物 0.5～30 重量份，包覆通过悬浮聚合法制造的玻璃化转变温度为 60℃以上、体积平均粒径为 50～500μm 的聚合物粒子 100 重量份而形成的，且上述通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子对热塑性聚酯树脂具有反应性。

上述通过悬浮聚合法制造的对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子优选含有选自环氧基、羟基、羧基、烷氧基、异氰酸酯基、酸酐基、酰氯基团中的 1 种或 2 种以上的反应性基团。

通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子优选是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯 15～100 重量%、（b）可与其共聚的乙烯基类单体 0～85 重量%[（a）、（b）合计为 100 重量%]而得到的，并且重均分子量为 1000～40 万。

通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子优选是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯 15～95 重量%、（b）其它（甲基）丙烯酸酯 5～85 重量%及（c）可与它们共聚的乙烯基类单体 0～80 重量%[（a）、（b）、（c）合计为 100 重量%]而得到的，并且重均分子量为 4 万～15 万。

通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子优选是通过聚合（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯 15～95 重量%、（b）芳香族乙烯基类单体 5～85 重量%及（c）可与它们共聚的其它单体 0～80 重量%[（a）、（b）、（c）合计为 100 重量%]而得到的，并且重均分子量为 4 万～15 万。

通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子的折射率优选为 1.55～1.58。

通过乳液聚合制造的乳液聚合物的维卡软化温度优选为 80℃以上。

通过乳液聚合制造的乳液聚合物优选是通过以下方式获得的，即，

使甲基丙烯酸甲酯 50～95 重量%、具有碳数 2～8 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯 5～50 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的混合物 60～95 重量份进行乳液聚合，在其的生成聚合物胶乳的存在下，添加选自丙烯酸烷基酯及除甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯中的一种以上的单体 20～80 重量%、甲基丙烯酸甲酯 20～80 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的混合物 5～40 重量份，并使总量为 100 重量份，进行聚合。

通过乳液聚合制造的乳液聚合物优选具有至少 3 层的结构，该结构是通过以下方式形成的，即，在由甲基丙烯酸甲酯、共聚性单体及交联性单体组成的混合物聚合而成的聚合物的存在下，使由丙烯酸烷基酯、共聚性单体及交联性单体组成的混合物进行聚合，在聚合而成的 2 层聚合物的存在下，再使由（甲基）丙烯酸烷基酯及共聚性单体组成的单体混合物进行聚合。

优选通过乳液聚合制造的乳液聚合物是由以下部分构成的核-壳型接枝共聚物：（a）由含有丁二烯单体 30～100 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～70 重量%、可共聚的乙烯基类单体 0～10 重量%及交联性单体 0～5 重量%的单体混合物进行聚合而形成的丁二烯类共聚物的核 40～90 重量份，（b）由含有芳香族乙烯基类单体 60～98 重量%、含有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸烷基酯 2～40 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的单体混合物进行聚合而形成的内层壳 5～40 重量份，（c）由含有芳香族乙烯基类单体 10～100 重量%、烷基碳数为 1～8 的（甲基）丙烯酸烷基酯 0～90 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～50 重量%的单体混合物进行聚合而形成的外层壳 5～20 重量份[（a）、（b）、（c）合计为 100 重量份]。

另外，本发明还涉及相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，配入上述热塑性聚酯树脂用增粘剂 0.1～50 重量份而形成的热塑性聚酯树脂组合物。

作为上述的热塑性聚酯树脂组合物，优选相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，含有核-壳型接枝共聚物 1～50 重量份。

优选上述核-壳型接枝共聚物含有 50～95 重量份的核层和 5～50 重量份的壳层，其中核层是由含有丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体 35～100 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～65 重量%、可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%及多官能性单体 0～5 重量%的单体混合物进行聚合而形成、且玻璃化转变温度为 0℃以下的橡胶状聚合物，壳层是由含有甲基丙烯酸烷基酯单体 10～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体 0～60 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～90 重量%、氰化乙烯基类单体 0～25 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的单体混合物进行聚合而形成的聚合物。

热塑性聚酯树脂优选为聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯、或含有衍生自脂肪族二醇或环式脂肪族二醇中的至少一种或它们的组合物及至少一种二元酸的单元的热塑性聚酯树脂，或聚乳酸类树脂。

上述聚对苯二甲酸亚烷基酯优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯或者含有衍生自乙二醇或环己烷二甲醇及间苯二甲酸的单元的共聚酯。

另外，本发明还涉及由上述热塑性聚酯树脂组合物形成的成型体。

上述成型体可通过挤出成型、压延成型、吹塑成型或注射成型来获得。

另外，本发明还涉及对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，配入上述热塑性聚酯树脂用增粘剂 0.1～50 重量份及发泡剂 0.1～20 重量份而形成的发泡性热塑性聚酯树脂组合物及由该发泡性热塑性聚酯树脂组合物形成的发泡体。

实施发明的最佳方式

在本发明中，热塑性聚酯树脂用增粘剂的特征在于是用通过乳液聚合制造的乳液聚合物 0.5～30 重量份，包覆通过悬浮聚合法制造的玻璃化转变温度为 60℃以上、体积平均粒径为 50～500μm 且对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子 100 重量份而形成的。

例如，相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，通过添加 0.1～50 重量份的本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂，可以在不损害热塑性聚酯

树脂组合物本身所具有的优异的物理、化学特性的情况下，使其在挤出成型、吹塑成型、压延成型或注射成型等熔融加工时的熔融粘度得到飞跃性地提高，可以通过添加上述热塑性聚酯树脂用增粘剂来显著地实现期待的效果。

在本发明中，作为构成通过悬浮聚合法制造的对热塑性树脂具有反应性的聚合物粒子的单体成分，优选包含例如含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯、含有羟基的（甲基）丙烯酸烷基酯、含有羧基的（甲基）丙烯酸酯、含有烷氧基的（甲基）丙烯酸烷基酯等的具有官能团的（甲基）丙烯酸酯，或具有异氰酸酯基、酸酐基、酰氯基团等官能团的单体等对热塑性聚酯树脂具有反应性的单体。其中，从良好反应性的观点来看，优选包含含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯。还有，在本发明中，如果没有特别指出，例如，（甲基）丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

作为上述含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯的具体例子，例如可以列举丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的甲基丙烯酸酯等。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。这些成分在通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子中的含量为 15～100 重量%，优选为 15～95 重量%，更优选为 20～95 重量%，这从提高热塑性聚酯树脂的熔融粘度直至达到可以进行稳定的挤出成型、吹塑成型、压延成型、注射成型等的程度的观点来看是优选的。

作为上述含有羟基的（甲基）丙烯酸酯，例如可以列举甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丙酯等。作为上述含有羧基的（甲基）丙烯酸酯，例如可以列举甲基丙烯酸、丙烯酸等。作为上述含有烷氧基的（甲基）丙烯酸酯，例如可以列举甲基丙烯酸乙氧基酯、丙烯酸乙氧基酯、甲基丙烯酸甲氧基酯、丙烯酸甲氧基酯等。

在本发明中，通过悬浮聚合制造的具有反应性的聚合物粒子优选是通过（a）含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯 15～95 重量%、（b）其

它（甲基）丙烯酸酯 5～85 重量%及（c）可与它们共聚的乙烯基类单体 0～80 重量%[（a）、（b）、（c）合计为 100 重量%]进行聚合而获得的。

作为上述的其它（甲基）丙烯酸酯，没有特别的限定，但优选列举例如丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯等烷基碳数为 1～8 的丙烯酸烷基酯，甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等烷基碳数为 1～8 的甲基丙烯酸烷基酯。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。这些成分在通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子中的含量为 0～85 重量%，优选为 5～85 重量%，更优选为 5～80 重量%，这从提高热塑性聚酯树脂的熔融粘度直至达到可以进行稳定的挤出成型、吹塑成型、压延成型、注射成型的程度的观点来看是优选的。

在本发明中，作为上述可以进行共聚的乙烯基类单体，没有特别的限定，只要能够与含有环氧基的（甲基）丙烯酸酯、其它（甲基）丙烯酸酯等进行共聚即可，例如可以列举芳香族乙烯基类单体或氰化乙烯基类单体等。作为上述芳香族乙烯基类单体，例如可以列举苯乙烯、α-甲基苯乙烯、氯苯乙烯等，这从保持热塑性聚酯树脂优异透明性的方面来看是优选的。另外，作为上述的氰化乙烯基类单体，可以例示丙烯腈、甲基丙烯腈等。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。这些成分在通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子中的含量优选为 0～80 重量%，更优选为 0～75 重量%，这从提高热塑性聚酯树脂的熔融粘度直至达到可以进行稳定的挤出成型、吹塑成型、压延成型等的程度的观点来看是优选的。

在本发明中，通过悬浮聚合法制造的具有反应性的聚合物粒子的折射率没有特别的限定，但在以保持热塑性聚酯树脂优异透明性为目的的情况下，优选调节为 1.4～1.58。更优选当热塑性聚酯树脂为聚对苯二甲酸乙二醇酯时，折射率为 1.57，为 PETG 时，折射率为 1.56 左右。另外，当热塑性聚酯树脂为聚乳酸类树脂时，优选将折射率调节到 1.4～1.5 的范围内，当聚乳酸类树脂为聚乳酸时，更优选将折射

率调节至 1.43 左右。还有，本发明中的折射率为 23℃时的值，例如可以根据文献值（聚合物手册，第 4 版，JOHN WILEY&SONS 公司，等）进行求算。

在本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂中，通过悬浮聚合制造的聚合物的重均分子量没有特别的限定，但从提高热塑性聚酯树脂的熔融粘度直至达到可以进行稳定的挤出成型、吹塑成型、压延成型、注射成型的程度的观点来看，优选为 1000～40 万。更优选为 4 万～30 万，进一步优选为 4 万～20 万，特别优选 4 万～15 万。还有，对于上述重均分子量，例如可以将试样溶解在四氢呋喃（THF）中，使用以聚苯乙烯为基准的凝胶渗透色谱法测出其可溶成分来进行测定（试样溶液：试样 20mg/THF10mL，测定温度：25℃，检测器：差示折射系统，注入量：1mL）。

在本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂中，特别优选对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子是通过悬浮聚合法制造的。由此，可以提高对热塑性聚酯树脂因水解而导致熔融粘度降低的抑制效果。另外，用通过乳液聚合法等另外制造的乳液聚合物包覆所获得的悬浮聚合物粒子是改善热塑性聚酯树脂用增粘剂的粉末结块性的必要条件。从改善粉末结块性的观点来看，优选上述乳液聚合物的维卡软化温度为 80℃以上，更优选为 85℃以上，特别是 90℃以上。还有，维卡软化温度是指对塑料试验片施加载荷，按一定的速度进行升温时试验片开始变形的温度，例如，可以通过 JIS K-7206，A50 法（试验载荷 10N，初始温度 50℃，升温速度 50℃/hr）进行测定。

在通过悬浮聚合法制造上述对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子的情况下，可以按照公知的方法，在适当介质、分散稳定剂、链转移剂及聚合引发剂等的存在下使单体混合物进行聚合。在悬浮聚合中使用的上述介质通常为水。

作为上述分散稳定剂，可以使用公知的无机类分散剂或有机类分散剂。作为无机类分散剂，可以列举碳酸镁、磷酸钙等，作为有机类分散剂，可以列举淀粉、明胶、丙烯酰胺、部分皂化的聚乙烯醇、部

分皂化的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸及其盐、纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚氧化烯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑、磺化聚苯乙烯等天然产物及合成高分子分散剂，以及烷基苯磺酸盐、脂肪酸盐等低分子分散剂或乳化剂等。

作为上述聚合引发剂，没有特别的限定，可以使用公知的油溶性聚合引发剂等。例如，也可以单独使用通常的有机过氧化物、偶氮化合物等。作为优选的有机过氧化物，例如可以列举过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。另外，作为优选的偶氮化合物，例如可以列举偶氮二异丁腈、偶氮二（2-甲基丁腈）、偶氮二-2,4-二甲基戊腈等。

作为上述链转移剂，没有特别的限定，例如可以使用叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇、叔癸基硫醇、正癸基硫醇、正辛基硫醇等烷基硫醇，巯基乙酸 2-乙基己酯等烷基酯硫醇等，但从成型加工时不产生臭气的观点来看，优选 2-乙基己基巯基乙酸酯等烷基酯硫醇。

上述聚合反应时的温度和时间等没有特别的限定，可以根据目的进行适宜调整，从而达到预期值。

作为通过悬浮聚合的制造方法，可以采用使单体或单体混合物在水中形成悬浮后引发聚合反应的方法，或使单体或单体混合物的一部分在水中形成悬浮后引发聚合反应，随着聚合反应的进行，将残留的单体或单体混合物的水悬浮液一次性地或分为几次或连续地追加到聚合反应罐中而进行聚合反应的方法等公知手段。

在本发明中，优选通过悬浮聚合法获得的聚合物粒子的体积平均粒径为 50～500μm 左右。当体积平均粒径小于 50μm 时，为了用通过乳液聚合制造的聚合物粒子包覆通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子，每单位体积的通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子所需要的通过乳液聚合法制造的聚合物粒子量易出现过分增加，从离子性夹杂物的观点来看是不利的，存在着脱水时过滤性差，脱水后含水率高、干燥效率差等倾向。当体积平均粒径大于 500μm 时，易导致难以控制重均分子量。通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子的体积平均粒径例如可使用日机装株式会社制造的粒度分析仪 Microtrac FRA 等进行测定。

在本发明中，从在干燥工序等中的热熔融结性、粉末结块性的观点来看，通过悬浮聚合法获得的聚合物粒子的玻璃化转变温度优选为60℃以上，更优选为70℃以上。

在本发明中，对热塑性聚酯树脂具有反应性的聚合物粒子没有特别的限定，但是特别优选是通过悬浮聚合法制造的。与通过乳液聚合法制造的聚合物相比，通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子可以减少所获得的聚合物中残留的离子性夹杂物等，因此可以减少本发明所涉及的增粘剂中所残留的离子性夹杂物总量，因而就可以抑制热塑性聚酯树脂的水解和熔融粘度下降。

以下，对本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂中用来包覆悬浮聚合物粒子的乳液聚合物进行说明。这些聚合物可以作为热塑性聚酯树脂的改性剂而得到广泛地应用，但是在作为本发明的聚合物粒子进行回收的情况下，从能够实现它们的各种改善品质的效果、提高生产性的观点来看，优选乙烯基类单体通过乳液聚合所形成的乳液聚合物。

例如，可以优选使用以下乳液聚合物等：（1）使甲基丙烯酸甲酯50～95重量%、具有碳数2～8的烷基的甲基丙烯酸烷基酯5～50重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体0～20重量%的混合物60～95重量份进行乳液聚合，在其的生成聚合物乳液的存在下，添加选自丙烯酸烷基酯及除甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸烷基酯中的一种以上的单体20～80重量%、甲基丙烯酸甲酯20～80重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体0～20重量%的混合物5～40重量份，并使总量为100重量份，进行聚合而形成的乳液聚合物、（2）使由甲基丙烯酸甲酯、共聚性单体及交联性单体的组成的单体混合物进行聚合，在所形成的聚合物的存在下，使由丙烯酸烷基酯、共聚性单体及交联性单体组成的混合物进行聚合，在形成的2层聚合物存在下，再使由（甲基）丙烯酸烷基酯及共聚性单体组成的单体混合物进行聚合，从而形成具有至少3层结构的乳化聚合物、（3）作为由以下部分构成的核-壳型接枝共聚物的乳液聚合物：（a）由含有丁二烯单体30～100重量%、芳香族乙烯基类单体0～70重量%、可共聚的乙烯基类单体0～10重量%及交

联性单体 0～5 重量%的单体混合物进行聚合而形成的丁二烯类共聚物的核 40～90 重量份，（b）由含有芳香族乙烯基类单体 60～98 重量%、含有羟基或烷氧基的（甲基）丙烯酸烷基酯 2～40 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%的单体混合物进行聚合而形成的内层壳 5～40 重量份，（c）由含有芳香族乙烯基类单体 10～100 重量%、烷基碳数为 1～8 的（甲基）丙烯酸烷基酯 0～90 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～50 重量%的单体混合物进行聚合而形成的外层壳 5～20 重量份[（a）、（b）、（c）合计为 100 重量份]。

上述（1）～（3）中记载的乳液聚合物的一般制造方法详细描述于例如日本专利申请公开平 2-269755 号公报等中，但并不局限于此。

上述通过乳液聚合法形成的乳液聚合物的体积平均粒径没有特别的限定，但优选使用采用常规的乳液聚合所形成的体积平均粒径为 0.01～0.5μm、更优选为 0.05～0.5μm 左右的聚合物粒子。还有，乳液聚合物的体积平均粒径例如可通过日立制作所制造的 U-2000 分光光度测定仪、采用 546nm 波长的光散射进行测定。

关于本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂的制造方法，例如可以将通过悬浮聚合法制造的体积平均粒径为 50～500μm 的聚合物悬浮液和通过乳液聚合法制造的体积平均粒径为 0.01～0.5μm 的胶乳进行混合，使该混合物与电解质水溶液进行接触，从而用通过乳液聚合法制造的乳液聚合物包覆通过悬浮聚合法制造的聚合物粒子。此处的包覆是指用其它聚合物粒子覆盖聚合物粒子的表面，例如通过使用更硬的聚合物粒子包覆更软质聚合物粒子，可以防止其在干燥机中的粘附及粉末的互相熔结。

通过悬浮聚合法制造的聚合物悬浮液和通过乳液聚合法制造的乳液聚合胶乳的混合优选通过在对聚合物悬浮液进行搅拌的情况下，添加乳液聚合胶乳，或在对乳液聚合胶乳进行搅拌的情况下，添加聚合物悬浮液进行实施。在乳液聚合胶乳和聚合物悬浮液进行混合时，乳液聚合胶乳及聚合物悬浮液的固形物浓度没有特别的限定，直接使用由常规的聚合操作获得的乳液聚合胶乳或聚合物悬浮液在制造上是最

为简便的，通常优选乳液聚合物为 25～45 重量%，悬浮液为 33～45 重量%。如果从其后的热处理操作的物质使用量考虑，混合时的温度优选为 5℃以上。

以下，对于在制造本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂时，如上所述的使电解质水溶液与聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物接触进行说明。与上述电解质水溶液的接触优选通过在搅拌下，向聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物中添加电解质水溶液来进行实施。通过该操作，例如可以使悬浮聚合时副产的聚合物微粒子与乳液聚合物粒子一起在悬浮聚合物粒子表面进行凝析，从而包覆悬浮聚合物粒子的表面。由此，可以除去例如悬浮聚合法等中产生的聚合物微粒子（微粉），因此可以改善有关脱水时固液分离性差、聚合物微粒子（微粉）流入脱水时的排放水中的问题。

作为上述电解质水溶液，只要是具有能够使高分子胶乳进行凝析、凝固的性质的有机酸（或其盐）或无机酸（或其盐）的水溶液即可，具体来说，可以单独使用或混合使用两种以上的以下物质：氯化钠、氯化钾、氯化锂、溴化钠、溴化钾、溴化锂、碘化钾、碘化钠、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵、氯化铵、硝酸钠、硝酸钾、氯化钙、硫酸亚铁、硫酸镁、硫酸锌、硫酸铜、氯化钡、氯化亚铁、氯化铁、氯化镁、硫酸铁、硫酸铝、钾明矾、铁明矾等无机盐类的水溶液，盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸类的水溶液，醋酸、甲酸等有机酸类的水溶液，醋酸钠、醋酸钙、甲酸钠、甲酸钙等有机酸盐类的水溶液。特别适合使用氯化钠、氯化钾、硫酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化镁、硫酸镁、氯化钡、氯化亚铁、硫酸铝、钾明矾、铁明矾、盐酸、硫酸、硝酸、醋酸的水溶液。

上述电解质水溶液的浓度为 0.001 重量%以上，优选为 0.1 重量%以上，更优选为 1 重量%以上。当电解质水溶液的浓度为 0.001 重量%以下时，为了使乳液聚合物粒子发生凝析，需要添加大量的电解质水溶液，其后的热处理操作时物质使用量变大，因此不是优选的。

向上述聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物中添加电解质水溶

液，优选在乳液聚合物的维卡软化温度以下的温度下实施。当添加电解质水溶液时混合物的温度超过乳液聚合物的维卡软化温度时，例如，有时会产生所生成的聚合物粒子的形状会发生畸变，脱水后的含水率高，残留有未凝固的乳液聚合物，导致固液分离性的极度恶化，或聚合物粒子间频繁发生凝集等问题，因此不是优选的。

在向上述聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物中添加电解质水溶液时，优选将悬浮-乳液混合聚合物悬浮液的固形物浓度调节为20～50重量%后进行实施。当上述固形物浓度不足20重量%时，添加电解质水溶液后体系中有时仍会残留微粒子聚合物，另一方面，当上述固形物浓度超过50重量%时，有时会通过乳液聚合物生成二次凝集粒子，易于导致脱水后的含水率高，因此不是优选的。

在本发明的增粘剂中，作为悬浮聚合物和乳液聚合物的固形物重量比，相对于悬浮聚合物100重量份，优选乳液聚合物为0.5～30重量份，更优选为1～20重量份，进一步优选为2～15重量份，特别优选为3～10重量份。当相对于悬浮聚合物100重量份，乳液聚合物不足0.5重量份时，添加电解质水溶液后，体系中仍会残留微粒子聚合物，因此易导致固液分离性的恶化，对所获得的增粘剂进行干燥时，容易大量附着于干燥机内壁面，因此不是优选的。另外，当相对于悬浮聚合物100重量份，乳液聚合物超过30重量份时，容易通过乳液聚合物生成二次凝集粒子，另外，残留的乳化剂量大，因此容易促进热塑性聚酯树脂的水解，趋向于使增粘效果下降。

在制造本发明的增粘剂时，在聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物中乳液聚合胶乳的比率高的情况下，当电解质水溶液的添加速度极快或电解质水溶液的浓度极高时，添加电解质水溶液时可能出现显著的粘度上升。在这种情况下，实施向体系中适时加水等使体系粘度降低至能够维持通常的搅拌状态的程度的操作即可。电解质水溶液的量随悬浮聚合物悬浮液和乳液聚合胶乳的混合物中的乳液聚合物的比率而改变，可以添加使热处理后不存在未凝固乳液聚合物粒子的量或更多量。

例如，优选在上述电解质水溶液为酸性水溶液而造粒后的悬浮液显示酸性的情况下，用氢氧化钠等碱中和后在 50～120℃下进行热处理，或在上述电解质水溶液为中性水溶液的情况下直接在 50～120℃下进行热处理。由此，可以使包覆悬浮聚合物粒子表面的乳液聚合物粒子的凝集物致密化，从而降低所获得的增粘剂的含水率。

然后，通过常规方法进行脱水和干燥，可以获得本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂。

在本发明的热塑性聚酯树脂组合物中，热塑性聚酯树脂和热塑性聚酯树脂用增粘剂的配合比例可以根据需要进行宽泛地选用，但优选相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，热塑性聚酯树脂用增粘剂为 0.1～50 重量份，优选为 0.1～20 重量份，更优选为 0.5～10 重量份，进一步优选为 0.5～7 重量份。如果热塑性聚酯树脂用增粘剂的配合量不足 0.1 重量份，则不能充分地提高熔融粘度，不易于实现稳定的加工性，另一方面，如果超过 50 重量份，则熔融粘度过高，有时所获得的成型品发生收缩，或丧失其光泽或透明性。

作为上述热塑性聚酯树脂，没有特别的限定，但从与热塑性聚酯树脂用增粘剂的反应性高的方面来看，优选例如聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚萘二甲酸亚烷基酯、或含有衍生自脂肪族二醇或环式脂肪族二醇中的至少一种或它们的组合及至少一种二元酸的单元的热塑性聚酯树脂、或聚乳酸类树脂。

作为上述聚对苯二甲酸亚烷基酯，可以例示聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸戊二醇酯等、或含有衍生自两种二醇（例如乙二醇及环己烷二甲醇）或两种二元酸（例如对苯二甲酸及间苯二甲酸）的单元的芳香族共聚酯，其中优选聚苯二甲酸乙二醇酯、含有衍生自乙二醇或环己烷二甲醇及间苯二甲酸的单元的共聚酯。

作为上述聚萘二甲酸亚烷基酯，例如可以列举聚萘二甲酸酯。

作为本发明中使用的聚乳酸类树脂，没有特别的限定，只要使用聚乳酸或以乳酸为主成分、与其它羟基羧酸的共聚物即可。此处的主

成分是指在所有酸成分中超过 50 重量%。作为乳酸，可以列举 L-乳酸、D-乳酸。聚乳酸可采用公知的方法合成。即，可以通过乳酸的脱水缩合或乳酸的环状二聚体交酯的开环聚合进行合成。在实施脱水缩合的情况下，可以使用 L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸或它们的混合物中的任一种。在聚乳酸中，L-乳酸、D 乳酸单元的构成摩尔比（L-乳酸/D-乳酸）可以为 100/0～0/100 中的任意值，但优选 L/D 之比为 100/0～60/40，更优选 L/D 之比为 100/0～80/20。

在本发明中，对于含有热塑性聚酯树脂和增粘剂的组合物，可以进一步含有核-壳型接枝共聚物。在本发明中使用的核-壳型接枝共聚物由通过特定单体的混合物进行聚合所形成的聚合物组成，通过并用上述增粘剂，可以在不使热塑性聚酯树脂的物理、化学特性降低的情况下，达到提高其在挤出成型、吹塑成型、压延成型或注射成型等熔融加工中的熔融粘度及耐冲击强度的效果。

在本发明中可以使用的核-壳型接枝共聚物含有作为核层的玻璃化转变温度为 0℃以下的橡胶状聚合物，含有作为壳层的共聚物。形成上述接枝共聚物的核层的橡胶状聚合物可以具有仅为 1 层的层结构，或具有 2 层以上的多层结构。同样，形成壳层的聚合物可以具有仅为 1 层的层结构，或具有 2 层以上的多层结构。通常，核-壳型接枝共聚物是使上述橡胶状聚合物和单体混合物进行接枝共聚而形成的，在大多情况下，可以在含有上述橡胶状聚合物作为固形物的橡胶胶乳存在下使单体混合物进行接枝聚合而获得。

作为核层的橡胶状聚合物是使含有丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体 35～100 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～65 重量%、可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%及多官能性单体 0～5 重量%的单体混合物进行聚合而形成的聚合物。例如，通过使该单体混合物进行乳液聚合，可以得到含有橡胶状聚合物的橡胶胶乳。在通过乳液聚合法获得上述橡胶状聚合物的情况下，可以在该橡胶状聚合物分散于水性介质中所形成的橡胶胶乳状态下，直接用于与单体混合物的接枝共聚。

作为丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体中的丁二烯，通常可以使用

1,3-丁二烯。丙烯酸烷基酯是用于使由本发明的热塑性聚酯树脂组合物最终形成的成型体的耐候性不受到损害、并且提高对耐冲击强度的改良效果的成分。作为丙烯酸烷基酯的具体例子，例如可以列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等具有碳数为 1～8 的烷基的丙烯酸烷基酯，但并不局限于这些物质。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体的使用量优选为 35～100 重量%，更优选为 60～95 重量%，特别优选为 65～95 重量%。如果丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体的使用量不足 35 重量%，则最终获得的成型体的耐冲击强度有时得不到充分地改善。

丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体中所含的丁二烯和丙烯酸烷基酯的比例没有特别的限定。但是，如果要使最终获得的成型体具有高度的耐候性，则将丁二烯和丙烯酸烷基酯的总量作为 100 重量%，优选丁二烯为 0～25 重量%，丙烯酸烷基酯为 75～100 重量%，更优选丁二烯为 0～12 重量%，丙烯酸烷基酯为 88～100 重量%，进一步优选丁二烯为 0 重量%，丙烯酸烷基酯为 100 重量%。

芳香族乙烯基类单体主要具有提高由本发明的热塑性聚酯树脂组合物最终形成的成型体的透明性的作用，是用于调节接枝共聚物的折射率和聚乳酸类树脂的折射率之差并使之尽可能小的成分。作为芳香族乙烯基类单体的具体例子，例如可以列举苯乙烯、α-甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘等，但并不局限于此。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

上述芳香族乙烯基类单体的使用量为 0～65 重量%。如果芳香族乙烯基类单体的使用量超过 65 重量%，则丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体的相对使用量变少，倾向于难以获得耐冲击性优异的橡胶状聚合物。但是，在不需要透明性的情况下，或在注重耐冲击强度的情况下，优选使其为 0～25 重量%，更优选使其为 0 重量%。

可与它们共聚的乙烯基类单体主要是用于对接枝聚合物和热塑性聚酯树脂的相溶性进行微调的成分。作为可与它们共聚的乙烯基类单

体的具体例子，例如可以列举丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯基类单体，丙烯酸 4-羟丁酯等，但并不局限于这些物质。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

可与它们共聚的乙烯基类单体的使用量为 0～20 重量%，优选为 0～10 重量%，更优选为 0 重量%。如果可与它们共聚的乙烯基类单体的使用量超过 20 重量%，则丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体的使用量相对变少，倾向于难以获得耐冲击性优异的橡胶状聚合物。

多官能性单体是用于使所获得的橡胶状聚合物中形成交联结构的成分。作为上述多官能性单体的具体例子，例如可以列举二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等，但并不局限于此。作为多官能性单体，也可以使用其它的、被称为大单体的两末端具有可自由基聚合的官能团的分子，例如 α，ω-二甲基丙烯酰氧聚氧乙烯等。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

多官能性单体的使用量为 0～5 重量%，优选为 0.1～3 重量%。如果多官能性单体的使用量超过 5 重量%，则有时导致交联度过高、耐冲击强度下降。

获得橡胶状聚合物的方法没有特别的限定，可以采用以下方法，即，在含有丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体、芳香族乙烯基类单体、可与它们共聚的乙烯基类单体及多官能性单体各自预期量的单体混合物中，配入水性介质、聚合引发剂、乳化剂等，使其通过例如通常的乳液聚合法进行聚合，从而获得橡胶胶乳的方法等。

获得橡胶状聚合物时，单体混合物的聚合方法没有特别的限定，例如可以采用一步法进行，也可以采用多步法进行。另外，单体混合物的添加可以集中一次添加，也可以进行连续添加，也可以分为两步以上，组合这些方式进行添加，没有特别的限定。

作为单体混合物，可以将丁二烯和/或丙烯酸烷基酯单体、芳香族乙烯基类单体、可与它们共聚的乙烯基类单体及多官能性单体分别或任意组合起来引入到预先加入了水性介质、引发剂、乳化剂等的反应容器中，在反应容器中进行搅拌混合，形成乳液状。此时，可以通过

将反应容器内转变为可引发聚合的条件，通过例如通常的乳液聚合法使单体混合物进行聚合，从而得到呈乳化分散于橡胶胶乳中的形式的橡胶状聚合物。

如此获得的橡胶状聚合物的玻璃化转变温度为 0℃以下，优选为 -30℃以下。如果玻璃化转变温度超过 0℃，则最终由组合物获得的成型体被施加大的变形速度时，有时不能吸收冲击。

构成壳层的单体混合物是由甲基丙烯酸烷基酯单体 10～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体 0～60 重量%、芳香族乙烯基类单体 0～90 重量%、氰化乙烯基类单体 0～25 重量%及可与它们共聚的乙烯基类单体 0～20 重量%构成的。

甲基丙烯酸烷基酯单体主要是使接枝共聚物和热塑性聚酯树脂的粘结性得到提高，是用于使由本发明的热塑性聚酯树脂组合物最终形成的成型体的耐冲击强度得到提高的成分。作为甲基丙烯酸烷基酯单体的具体例子，例如可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等具有碳数为 1～5 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯，但并不局限于此。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

甲基丙烯酸烷基酯单体的使用量为 10～100 重量%，优选为 20～100 重量%，更优选为 30～100 重量%。如果不足 10 重量%，则最终获得的成型体的耐冲击强度可能得不能充分提高。而且，通过使甲基丙烯酸烷基酯单体中优选含有 60～100 重量%、更优选 80～100 重量%的甲基丙烯酸甲酯，可以使最终获得的成型体的耐冲击强度得到飞跃性地改善。

丙烯酸烷基酯单体主要是通过调节接枝共聚物的壳层的软化温度，促进最终获得的成型体中接枝共聚物向热塑性聚酯树脂中的良好分散，是用于提高成型体的耐冲击强度的成分。作为丙烯酸烷基酯单体的具体例子，例如可以列举丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等具有碳数为 2～12 的烷基的丙烯酸烷基酯，但并不局限于此。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

丙烯酸烷基酯单体的使用量为 0～60 重量%，优选为 0～50 重量%，

更优选为 0～40 重量%。如果超过 60 重量%，则上述甲基丙烯酸烷基酯单体的使用量相对变少，最终获得的成型体的耐冲击强度可能得不能充分提高。

为了在充分保持接枝共聚物与热塑性聚酯树脂的粘结性的同时，使最终获得的成型体中接枝共聚物在热塑性聚酯树脂中达到良好地分散，将单体混合物中含的甲基丙烯酸烷基酯单体和丙烯酸烷基酯单体的总量作为 100 重量%，优选使甲基丙烯酸烷基酯单体为 60～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体为 0～40 重量%，更优选使甲基丙烯酸烷基酯单体为 70～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体为 0～30 重量%，进一步优选使甲基丙烯酸烷基酯单体为 80～100 重量%、丙烯酸烷基酯单体为 0～20 重量%。

芳香族乙烯基类单体主要具有提高最终形成的成型体的透明性的作用，是用于调节接枝共聚物的折射率和热塑性聚酯树脂的折射率之差而使之尽可能小的成分。作为芳香族乙烯基类单体的具体例子，例如可以列举作为芳香族乙烯基类单体的具体例子而列举的单体等，但并不局限于此。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

芳香族乙烯基类单体的使用量为 0～90 重量%，优选为 0～50 重量%，更优选为 0～30 重量%。如果超过 90 重量%，则上述甲基丙烯酸烷基酯单体的使用量相对变少，有时不能使最终获得的成型体的耐冲击强度得到充分提高。

氰化乙烯基类单体主要是用于对接枝共聚物和热塑性聚酯树脂的相溶性进行微调的成分。作为氰化乙烯基类单体的具体例子，例如可以列举丙烯腈、甲基丙烯腈等，但并不局限于这些物质。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

氰化乙烯基类单体的使用量为 0～25 重量%，更优选为 0 重量%。如果超过 25 重量%，则上述甲基丙烯酸烷基酯单体的使用量相对变少，有时不能使最终获得的成型体的耐冲击强度得到充分提高。

可与它们共聚的乙烯基类单体主要是用于改进热塑性聚酯树脂成型时的加工性的成分。作为上述乙烯基类单体的具体例子，例如可以

列举丙烯酸甲酯、丙烯酸 4-羟丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等，但并不局限于这些物质。这些物质可以单独使用，也可以组合使用 2 种以上。

可与它们共聚的乙烯基类单体的使用量为 0～20 重量%，优选为 0～10 重量%，更优选为 0 重量%。如果可共聚的乙烯基类单体的使用量超过 20 重量%，则上述甲基丙烯酸烷基酯单体的使用量相对变少，有时不能使最终获得的成型体的耐冲击强度得到充分提高。

在本发明中使用的核-壳型接枝共聚物可以通过上述橡胶状聚合物和单体混合物的接枝共聚来获得。作为接枝共聚的结果，单体混合物形成了聚合物。

在本发明中使用的核-壳型接枝共聚物中，作为核层的橡胶状聚合物和作为壳层的聚合物的比率优选为橡胶状聚合物 50～95 重量份、作为壳层的聚合物 50～5 重量份，更优选橡胶状聚合物 60～95 重量份、作为壳层的聚合物 40～5 重量份（这里，橡胶状聚合物和作为壳层的聚合物的总量为 100 重量份）。如果橡胶状聚合物少于 50 重量份、作为壳层的聚合物多于 50 重量份，则由本发明的热塑性聚酯树脂组合物最终形成的成型体的耐冲击强度不能得到充分地提高，因此不是优选的。另外，如果橡胶状聚合物超过 95 重量份、作为壳层的聚合物少于 5 重量份，则接枝共聚物和热塑性聚酯树脂的粘结性会丧失，由本发明的热塑性聚酯树脂组合物最终形成的成型体的耐冲击强度不能得到充分地提高，因此不是优选的。

获得本发明中使用的核-壳型接枝共聚物的方法没有特别的限定，可以采用以下方法，即，在如上所述制备的含有玻璃化转变温度为 0℃以下的橡胶状聚合物的橡胶胶乳中，添加含有甲基丙烯酸烷基酯单体、丙烯酸烷基酯单体、芳香族乙烯基类单体、氰化乙烯基类单体及可与它们共聚的乙烯基类单体各自预期量的单体混合物，配入聚合引发剂等，通过常规聚合法进行聚合，由所形成的接枝共聚物胶乳得到粉末状接枝共聚物的方法等。

还有，上述单体混合物的聚合可以采用一步法，也可以采用多步

法进行，没有特别的限定。上述单体混合物的添加可以采用集中一次添加，也可以进行连续添加，也可以分为两步以上，组合这些方式进行添加，没有特别的限定。

如此获得的核-壳型接枝共聚物胶乳中的粒子，通常可以通过添加电解质进行盐析、凝析，或通过在热风中喷雾、干燥，从胶乳中提取出来。另外，根据需要，用通常方法进行洗涤、脱水、干燥等。

热塑性聚酯树脂和核-壳型接枝共聚物的配合比例可以进行宽泛地选取，但相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，核-壳型接枝共聚物为 1～50 重量份，优选为 5～40 重量份，更优选为 8～30 重量份。如果不足 1 重量份，则不能充分达到提高耐冲击强度的效果，另外，如果超过 50 重量份，则由于熔融粘度过高，所形成的成型体会出现收缩或丧失光泽等不理想的现象。

作为制造本发明的热塑性聚酯树脂组合物的方法，没有特别的限定，可以采用公知的方法。例如，可以采用将热塑性聚酯树脂及热塑性聚酯树脂用增粘剂预先用亨舍尔混合机、转筒等进行混合，然后通过单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混合机、加热辊等进行熔融混炼，从而形成树脂组合物的方法等。

另外，例如，也可以相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，以超过 50 重量份的量混入热塑性聚酯树脂用增粘剂，预先制成高浓度的母料，在实际成型加工时，再将上述母料与热塑性聚酯树脂进行混合并使增粘剂达到 0.1～50 重量份的预期添加量，从而稀释来进行使用。

在本发明的热塑性聚酯树脂组合物中，还可以根据需要单独或组合两种以上添加扩散剂、润滑剂、增塑剂、着色剂、填料等其它添加剂。

由本发明的热塑性聚酯树脂组合物形成成型体的方法没有特别的限定，可以使用通常常用的成型方法，但优选使用例如挤出成型法、压延成型法、吹塑成型法、注射成型法等。根据本发明，在进行熔融加工时，即使在需要具有较高熔融粘度的挤出成型法或压延成型法中，也能显示出稳定的加工性，而且，可以获得表面性能良好的成型品。

在本发明中，可以通过在上述热塑性聚酯树脂组合物中进一步配入发泡剂，获得发泡性热塑性聚酯树脂组合物。

作为本发明中可使用的发泡剂，没有特别的限定，可以使用氮气、二氧化碳气、氦气等惰性气体，丙烷、丁烷、戊烷、己烷等饱和烃，四氟甲烷、氟利昂等卤化烃等物理发泡剂；碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸铵等热分解型无机发泡剂，N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二甲基- N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺等亚硝基化合物，偶氮二碳酰胺、偶氮二异丁腈、偶氮二羧酸钡等偶氮化合物，苯磺酰肼、甲苯磺酰肼等磺酰肼化合物等热分解型有机发泡剂等热分解型发泡剂。这些物质可以单独使用或混合 2 种以上使用。其中，从发泡效率、可以不使用配备有防爆结构的发泡成型设备的观点来看，优选使用热分解型发泡剂，在热分解型无机发泡剂中，从发泡效率及成本方面来看，碳酸氢钠是特别优选的。另外，在热分解型有机发泡剂中，从发泡效率及成本方面来看，偶氮二碳酰胺是特别优选的。

上述发泡剂的添加量取决于其目的，没有特别的限定，但是，通常相对于上述聚酯树脂 100 重量份优选为 0.1～20 重量份，更优选为 0.2～10 重量份，进一步优选为 0.3～5 重量份。如果发泡剂的添加量不足 0.1 重量份，则难以获得具有足够发泡倍率的成型体，另一方面，如果超过 20 重量份，则泡室往往发生破裂，易导致发泡成型体收缩、表面性恶化。

为了使发泡成型体的泡室均匀、以及提高发泡成型体的强度，可以在本发明的发泡性热塑性聚酯树脂组合物中进一步添加填料。

作为上述填料，例如可以列举滑石、碳酸钙、云母、硅灰石、粘土、玻璃纤维等。

还可以根据需要，在本发明的发泡性热塑性聚酯树脂组合物中添加用于减轻挤出成型中电机负荷的相溶剂、用于防止球粒和粉末分级的扩散剂、润滑剂、耐冲击增强剂、增塑剂及着色剂等其它添加剂，这些物质可以单独添加或组合 2 种以上添加。

本发明的发泡性热塑性聚酯树脂组合物的制造方法没有特别的限

定。例如，可以通过以下方法进行制造，即，将上述热塑性聚酯树脂、热塑性聚酯树脂用增粘剂、热分解型发泡剂及其它添加剂等进行混合，然后在适宜的温度下通过单螺杆、双螺杆挤出机等熔融混炼机对树脂混合物进行熔融混炼等。

本发明的发泡性热塑性聚酯树脂组合物的成型加工方法没有特别的限定，可以使用通常采用的发泡成型法，例如挤出发泡成型法等。

以下，基于实施例及比较例，对本发明详细地说明，但本发明并不局限于此。还有，以下内容中的“份”表示“重量份”。另外，甲基丙烯酸缩水甘油酯简称为 GMA、丙烯酸缩水甘油酯简称为 GA、甲基丙烯酸甲酯简称为 MMA、丙烯酸丁酯简称为 BA、苯乙烯简称为 ST、α-甲基苯乙烯简称为αMST、甲基丙烯酸烯丙酯简称为 ALMA、过氧化月桂酰简称为 LPO、巯基乙酸 2-乙基己酯简称为 2EHTG、乙二胺四乙酸钠简称为 EDTA·2Na。

以下实施例及比较例中所采用的评价方法为如下所示。

（聚合转化率的测定）

通过下式计算聚合转化率。

聚合转化率（%）=聚合物生成量/单体添加量×100

（重均分子量的测定）

聚合物粒子的重均分子量是通过将试样溶解在四氢呋喃(THF)中，使用以聚苯乙烯为基准的凝胶渗透色谱（WATERS 公司制造，510 型泵 410RI486UV）测出其可溶成分而测定的（试样溶液：试样 20mg/THF10mL，测定温度：25℃，检测器：差示折射系统，注入量：1mL）。

（悬浮聚合物的体积平均粒径的测定）

悬浮聚合物的体积平均粒径使用日机装株式会社制造的粒度分析仪（Microtrac FRA）进行测定。

（乳液聚合物的体积平均粒径的测定）

乳液聚合物的体积平均粒径用日立制作所制的 U-2000 分光光度计、546nm 的波长的光散射进行测定。

（玻璃化转变温度的测定）

悬浮聚合物的玻璃化转变温度是将试样升温至 100℃并熔融骤冷后，通过差示扫描量热法（升温速度 10℃/分）进行测定的。

（折射率的测定）

悬浮聚合物的折射率是 23℃时的值，可基于文献值（聚合物手册，第 4 版，JOHN WILEY&SONS 公司）算出。

（维卡软化温度的测定）

乳液聚合物的维卡软化温度通过 JIS K-7206，A50 法（试验载荷 10N，升温速度 50℃/hr）测定。

（球粒制造的条件）

1、热塑性聚酯树脂为聚对苯二甲酸乙二醇酯时

对于在 140℃下干燥 5 小时的聚对苯二甲酸乙二醇酯（三菱化学株式会社制，NOVAPEX GM-330，固有粘度值：0.65）100 份和增粘剂试样 5 份的混合物，使用日本制钢所株式会社制造的 44mm 双螺杆挤出机（TEX44）按以下条件（成型温度、螺杆转数、排出量、口模直径）进行熔融混炼，制成球粒。

机筒温度：C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃，口模= 270℃

螺杆转数：100rpm

排出量：20kg/hr

口模直径：3mmΦ

2、热塑性聚酯树脂为 PETG 时

对于在 70℃下干燥 8 小时的 PETG（Eastman Chemical 公司制，PROVISTA）100 份和增粘剂试样 5 份的混合物，使用 44mm 双螺杆挤出机（日本制钢所株式会社制，TEX44）按以下条件（成型温度、螺杆转数、排出量及口模直径）进行熔融混炼，制成球粒。

机筒温度：C1=180℃、C2=195℃、C3=215℃、C4=220℃、C5=220℃、C6=230℃，口模温度= 235℃

螺杆转数：100rpm

排出量：20kg/hr

口模直径：3mmΦ

3、热塑性聚酯树脂为聚乳酸时

对于在80℃下干燥5小时的聚乳酸树脂（三菱化学株式会社制，LACEA-100J）100份和增粘剂试样5份的混合物，使用日本制钢所株式会社制造的44mm双螺杆挤出机（TEX44）按以下条件（成型温度、螺杆转数、排出量、口模直径）进行熔融混炼，制成球粒。

机筒温度：C1=160℃、C2=160℃、C3=170℃、C4=180℃、C5=190℃、C6=200℃，口模=210℃

螺杆转数：100rpm

排出量：20kg/hr

口模直径：3mmΦ

（挤出成型条件）

使用Brabender公司制造的20mm单螺杆挤出机，按以下条件（成型温度、螺杆转数、排出量及口模尺寸）对通过上述1及2的方法制作的球粒进行挤出成型，得到挤出成型体。

机筒温度：C1=250℃、C2=270℃、C3=270℃，口模=250℃

螺杆转数：50rpm

排出量：3kg/hr

口模尺寸：宽50mm×厚3mm

另外，使用三菱重工株式会社制造的160MSP注射成型机，按以下条件对通过上述3的方法制作的球粒进行注射成型，得到物性评价用成型体。

机筒温度：C1=180℃、C2=190℃、C3=200℃，喷嘴=210℃，模具=20℃

（耐下垂性的评价）

拉取从单螺杆挤出机的口模出口排出的熔融树脂，测定树脂不能耐受自重而开始发生下垂时熔融树脂条的长度，将该拉伸距离作为挤出成型中的拉伸容易性的指标。还有，数值越大，表示耐下垂性越好。

（熔融粘度的评价）

作为熔融粘度的指标，使用上述球粒的熔体流动指数（以下简称为 MFI）。MFI 越小，表示熔融粘度越高。使用熔体指数仪（东洋精机株式会社制，P-101）、在机筒温度 260℃、载荷 2.16kg 的条件下测定上述球粒的 MFI。

（粉末热熔结性的评价）

在直径 3cm 的铝制容器底部薄薄地铺设 0.5g 增粘剂试样粉末，测定在烘箱中加热 1 小时时粉末熔融并粘附在金属壁上的温度，进行比较。

（成型体表面光泽的评价）

成型体表面的光泽是使用光泽仪（Gardner 公司制造，Microgloss60°），测定通过上述挤出成型获得的平板状成型体表面而得到的。

（透明性评价）

用双辊混炼机（关西ロ－ル株式会社制，8 英寸测试辊）在 180℃下对上述球粒熔融混炼 5 分钟，然后使用压机（神藤金属工业社制，F 型油压压机），在温度 180℃、压机压力 50kg/cm^2、时间 15 分钟的条件下进行压制，得到 3cm × 4cm × 3mm 成型品。使用光泽计（日本电色株式会社制，Σ80-VG-1D），按照 ASTM-D-1003 测定所获得的成型品的全光线透过率及雾值。全光线透过率的数值越大，或雾值的数字越小，表示透明性越好。

（Izod 冲击强度）

Izod 冲击强度是使用上述通过注射成型获得的平板状成型体，按照 ASTM D-256 进行测定的（试片形状：开有 1/4 英寸缺口，测定温度：23℃，5 个试样的平均值，单位：kJ/m^2）。

（发泡倍率的评价）

测定热塑性聚酯树脂组合物的非发泡成型体的比重，然后采用 Cincinnati Miraclon 公司制造的 CMT-45 进行挤出发泡成型，测定所获得的平板状成型体（热塑性聚酯树脂组合物的发泡成型体）的比重，

根据该测定值按下式算出发泡倍率。

发泡倍率=(热塑性聚酯树脂组合物的非发泡成型体的比重)/(热塑性聚酯树脂组合物的发泡成型体的比重)

还有，发泡成型条件为以下所示。

(发泡成型条件)

成型温度：C1=230℃、C2=260℃、C3=260℃，接头=250℃，口模=230℃

螺杆转数：10rpm

排出量：10kg/hr

口模：5mm×180mm

(发泡成型体的表面性能评价)

对于所形成的发泡成型体的表面性能，目视观察外观性状，按以下标准进行评价。

A：表面几乎看不到凹凸，外观优良。

B：表面可看到凹凸，但不明显。

C：表面可见大量凹凸，外观稍差。

D：表面凹凸严重，外观差。

(合成例)

以下列出热塑性聚酯树脂用增粘剂的悬浮聚合物悬浮液的合成例1、用于包覆悬浮聚合物的乳液聚合物胶乳的合成例2、3及4、在悬浮聚合物表面上包覆乳液聚合物所形成的增粘剂试样的合成例5、热塑性聚酯树脂用增粘剂的乳液聚合法的合成例6、用于聚乳酸类树脂用增粘剂制造的聚合物粒子的悬浮液的合成例7、用于包覆聚合物粒子的聚合物粒子的胶乳的合成例8、9及10、在聚合物粒子表面上对聚合物粒子进行包覆而形成的增粘剂的合成例11、聚乳酸类树脂用增粘剂的乳液聚合法的合成例12、核-壳型接枝共聚物的合成例13、14。

(合成例1)悬浮聚合物悬浮液的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水200份、磷酸钙0.6份、α烯烃磺酸钠0.005份。接着用氮气对容器内进行置换，

然后一边搅拌一边将反应器升温到 40℃。接着添加 LPO1.0 份并搅拌 15 分钟，然后添加 GMA 40 份、MMA 45 份、BA 15 份、2EHTG 0.7 份的单体混合物，调节搅拌器的转数使单体的分散粒径为 200μm 左右。然后，使反应器升温到 60℃，聚合 3 小时，再升温到 80℃，搅拌 2 小时，使聚合完成，得到聚合物固形物浓度为 35 重量%的悬浮聚合物悬浮液。聚合转化率为 99.6%，体积平均粒径为 200μm。另外，悬浮聚合物粒子的玻璃化转变温度为 74℃，重均分子量为 52000。

（合成例 2）乳液聚合物胶乳的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 220 份、硼酸 0.3 份、碳酸钠 0.03 份、N-月桂酰基肌氨酸钠 0.09 份、甲醛化次硫酸钠 0.09 份、EDTA·2Na 盐 0.006 份及七水合硫酸亚铁 0.002 份，用氮气置换后，升温到 80℃。在其中一次性加入由 MMA25 份、ALMA0.1 份、氢过氧化叔丁基 0.1 份组成的单体混合物中的 25%，聚合 45 分钟。接着在 1 小时内连续追加该混合液的残留的 75%。追加完成后，在同一温度下保持 2 小时，使聚合完成。另外，在此期间追加 0.2 重量份的 N-月桂酰基肌氨酸钠。所获得的最内层交联甲基丙烯酸类聚合物胶乳中的聚合物粒子的体积平均粒径为 0.16μm，聚合转化率为 98.0%。接着，将获得的交联甲基丙烯酸类聚合物胶乳在氮气流中保持在 80℃，添加过硫酸钾 0.1 份，然后在 5 小时内连续追加 BA41 份、ST9 份、ALMA1 份的单体混合液。在此期间，分 3 次添加油酸钾 0.1 份。追加单体混合液结束后，为了使聚合完成，再添加过硫酸钾 0.05 份，保持 2 小时。所获得的聚合物的体积平均粒径为 0.23μm，聚合转化率为 99.0%。接着，将所获得的上述橡胶状聚合物胶乳保持为 80℃，添加过硫酸钾 0.02 份后，在 1 小时内连续追加 MMA24 份、BA1 份、叔十二烷基硫醇 0.1 份的混合液。单体混合液追加结束后保持 1 小时，得到体积平均粒径为 0.25μm 且具有多层结构的乳液聚合接枝共聚物胶乳（A）。还有，乳液聚合接枝共聚物胶乳（A）的维卡软化温度为 88℃。

（合成例 3）乳液聚合物乳胶的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、二辛

基磺基琥珀酸钠 1 份及过硫酸钾 0.03 份，用氮气置换后，升温到 65℃。在 4 小时内向其中添加由 MMA84 份及 BA16 份组成的单体混合物，然后继续加热搅拌 1 小时，使聚合反应完成。之后，在 1 小时内添加 BA11 份及 MMA9 份组成的单体混合物，然后再在 65℃下聚合 1.5 小时，得到体积平均粒径为 0.08μm、维卡软化温度为 93℃的乳液聚合接枝共聚物胶乳（B）。

（合成例 4）乳液聚合物胶乳的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、油酸钠 1.5 份、硫酸亚铁 0.002 份、EDTA·2Na 盐 0.005 份、甲醛化次硫酸钠 0.2 份、磷酸钙 0.2 份、丁二烯 76 份、ST24 份、二乙烯基苯 1.0 份及二异丙苯过氧化氢 0.1 份，在 50℃下聚合 15 小时，制成聚合转化率为 99%、体积平均粒径为 0.07μm 的橡胶胶乳（a）。将上述橡胶胶乳（a）180 份（固形物 60 份）、蒸馏水 200 份、硫酸亚铁 0.002 份、EDTA·2Na 盐 0.004 份、甲醛化次硫酸钠 0.1 份进行混合，在 60℃下连续添加 ST30 份、甲基丙烯酸羟乙酯 3 份、枯基过氧化氢 0.2 份的混合液，制成内层壳。内层壳聚合完成后，在 60℃下连续追加 ST5 份、甲基丙烯酸甲酯 2 份、枯基过氧化氢 0.2 份的混合液，制成外层壳，从而制得体积平均粒径为 0.16μm、维卡软化温度为 81℃的乳液聚合接枝共聚物胶乳（C）。

（合成例 5）包覆聚合物（增粘剂）试样

将合成例 1 中得到的悬浮聚合物悬浮液 300 份（固形物 100 份）调节到 80℃，然后在搅拌下依次滴加合成例 2 中得到的乳液聚合物胶乳（A）16 份（固形物 5 份）、15 重量%硫酸钠水溶液 2 份。然后在搅拌下升温到 95℃，进行热处理操作。

使用离心脱水机进行过滤，用水清洗获得的聚合物粒子，用流动干燥机在 50℃下干燥 1 小时，得到白色粉末状的增粘剂试样（1）。

（合成例 6）乳液聚合法增粘剂的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、二辛基磺基琥珀酸酯钠 0.5 份。接着对容器内进行氮气置换，然后一边搅

拌一边将反应器升温到 70℃。接着，添加过硫酸钾 0.2 份并搅拌 15 分钟后，在 4 小时内连续添加 GMA40 份、MMA45 份、BA15 份及 2EHTG0.7 份的混合物。添加完成后再搅拌 1 小时，然后进行冷却，得到乳液聚合物胶乳。聚合转化率为 99.6%。用氯化钙水溶液使获得的乳液聚合物胶乳进行盐析凝固，并升温至 90℃进行热处理，然后用离心脱水机进行过滤，用水洗涤所获得的乳液聚合物的脱水滤饼，通过平行流干燥机在 50℃下干燥 15 小时，得到重均分子量为 52000 的乳液聚合物试样（41）。

（合成例 7）聚合物粒子的悬浮液制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、磷酸钙 0.6 份、α烯烃磺酸钠 0.005 份。接着用氮气对容器内进行置换，然后一边搅拌一边将反应器升温到 40℃。接着添加 LPO1.0 份并搅拌 15 分钟，然后添加 GMA 40 份、MMA 45 份、BA 15 份、2EHTG 0.7 份的单体混合物，调节搅拌器的转数使单体的分散粒径为 200μm 左右。然后，使反应器升温到 60℃，聚合 3 小时，再升温到 80℃，搅拌 2 小时，使聚合完成，得到聚合物固形物浓度为 35 重量%的聚合物悬浮液。聚合转化率为 99.6%，体积平均粒径为 200μm。另外，悬浮聚合物粒子的玻璃化转变温度为 74℃，重均分子量为 52000。

（合成例 8）聚合物粒子胶乳的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 220 份、硼酸 0.3 份、碳酸钠 0.03 份、N-月桂酰基肌氨酸钠 0.09 份、甲醛化次硫酸钠 0.09 份、EDTA·2Na 盐 0.006 份及七水合硫酸亚铁 0.002 份，用氮气置换后，升温到 80℃。在其中一次性加入由 MMA25 份、ALMA0.1 份、叔丁基过氧化氢 0.1 份组成的单体混合物中的 25%，聚合 45 分钟。接着在 1 小时内连续追加该混合液残留的 75 重量%。追加完成后，在同一温度下保持 2 小时，使聚合完成。另外，在此期间追加 0.2 份的 N-月桂酰基肌氨酸钠。所获得的最内层交联甲基丙烯酸类聚合物胶乳中的聚合物粒子的体积平均粒径为 0.16μm，聚合转化率为 98.0%。接着，将获得的交联甲基丙烯酸类聚合物胶乳在氮气流中保持在 80℃，

添加过硫酸钾 0.1 份，然后在 5 小时内连续追加 BA41 份、ST9 份、ALMA1 份的单体混合液。在此期间，分 3 次添加油酸钾 0.1 份。追加单体混合液结束后，为了使聚合完成，再添加过硫酸钾 0.05 份，保持 2 小时。所获得的橡胶状聚合物的体积平均粒径为 0.23μm，聚合转化率为 99.0%。接着，将所获得的上述橡胶状聚合物胶乳保持为 80℃，添加过硫酸钾 0.02 份后，在 1 小时内连续追加 MMA24 份、BA1 份、叔十二烷基硫醇 0.1 份的混合液。单体混合液追加结束后保持 1 小时，得到体积平均粒径为 0.25μm 且具有多层结构的乳液聚合接枝共聚物胶乳（X）。还有，乳液聚合接枝共聚物胶乳（X）的维卡软化温度为 88℃。

（合成例 9）聚合物粒子胶乳的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、二辛基磺基琥珀酸钠 1 份及过硫酸钾 0.03 份，用氮气置换后，升温到 65℃。在 4 小时内连续向其中添加由 MMA84 份及 BA16 份组成的单体混合物，然后继续加热搅拌 1 小时，使聚合反应完成。之后，在 1 小时内添加 BA11 份及 MMA9 份组成的单体混合物，然后再在 65℃下聚合 1.5 小时，得到体积平均粒径为 0.08μm，维卡软化温度为 93℃的乳液聚合物胶乳（Y）。

（合成例 10）聚合物粒子胶乳的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、油酸钠 1.5 份、硫酸亚铁 0.002 份、EDTA · 2Na 盐 0.005 份、甲醛化次硫酸钠 0.2 份、磷酸钙 0.2 份、丁二烯 76 份、ST24 份、二乙烯基苯 1.0 份及二异丙苯过氧化氢 0.1 份，在 50℃下聚合 15 小时，制成聚合转化率为 99%、体积平均粒径为 0.07μm 的橡胶胶乳（a）。将上述橡胶胶乳（a）180 份（固形物 60 份）、蒸馏水 200 份、硫酸亚铁 0.002 份、EDTA · 2Na 盐 0.004 份、甲醛化次硫酸钠 0.1 份进行混合，在 60℃下连续追加 ST30 份、甲基丙烯酸羟乙酯 3 份、枯基过氧化氢 0.2 份的混合液，制成内层壳。内层壳聚合完成后，在 60℃下连续追加 ST5 份、甲基丙烯酸甲酯 2 份、枯基过氧化氢 0.2 份的混合液，制成外层壳，从而制得体积平均粒径为 0.16μm、维卡软化温度为 81℃的乳液

聚合接枝共聚物胶乳（Z）。

（合成例 11）增粘剂：包覆聚合物试样的制备

将合成例 7 中得到的聚合物悬浮液 300 份（固形物 100 份）调节到 80℃，然后在搅拌下依次滴加合成例 8 中得到的乳液聚合接枝共聚物胶乳（X）16 份（固形物 5 份）、15 重量%硫酸钠水溶液 2 份。然后在搅拌下升温到 95℃，进行热处理操作。

使用离心脱水机进行过滤，用水清洗获得的聚合物粒子，用流动干燥机在 50℃下干燥 1 小时，得到白色粉末状的增粘剂试样（42）。

（合成例 12）乳液聚合法增粘剂的制备

在安装了搅拌器和冷却器的反应器中，加入蒸馏水 200 份、二辛基磺基琥珀酸酯钠 0.5 份。接着对容器内进行氮气置换，然后一边搅拌一边将反应器升温到 70℃。接着，添加过硫酸钾 0.2 份并搅拌 15 分钟后，在 4 小时内连续添加 GMA40 份、MMA45 份、BA15 份及 2EHTG0.7 份的混合物。添加完成后再搅拌 1 小时，然后进行冷却，得到乳液聚合物胶乳。聚合转化率为 99.6%。用氯化钙水溶液使获得的液乳聚合物胶乳进行盐析凝固，并升温至 90℃进行热处理，然后用离心脱水机进行过滤，用水洗涤所获得的乳液聚合物的脱水滤饼，通过平行流干燥机在 50℃下干燥 15 小时，得到重均分子量为 52000、体积平均粒径为 0.08μm 的乳液聚合物试样（82）。

（合成例 13）核-壳型接枝共聚物的制备

在安装了搅拌器的耐压聚合容器中，加入蒸馏水 200 份、油酸钠 1.5 份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.002 份、EDTA · 2Na 盐 0.005 份、甲醛化次硫酸钠 0.2 份、磷酸钾 0.2 份、丁二烯 100 份、二乙烯基苯 0.5 份及二异丙苯过氧化氢 0.1 份，在 50℃下聚合 15 小时，制成聚合转化率为 99%、平均粒径为 0.08μm、玻璃化转变温度为-90℃的橡胶胶乳（R1-1）。

接着，将上述橡胶胶乳（R1-1）7 份（固形物）、蒸馏水 200 份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.0017 份、EDTA · 2Na 盐 0.004 份、甲醛化次硫酸钠 0.17 份、磷酸钾 0.17 份、丁二烯 93 份、二乙烯基苯 0.45

份及二异丙苯过氧化氢 0.085 份添加到安装了搅拌器的耐压聚合容器中，在 50℃下进行聚合，从聚合开始经过 6 小时、12 小时、18 小时及 24 小时后，分别添加油酸钠 0.3 份，经过 30 小时后，得到聚合转化率为 99%、平均粒径为 0.21μm、玻璃化转变温度为-90℃的橡胶胶乳（R1-2）。

再将上述橡胶胶乳（R1-2）150 份（固形物 50 份）、蒸馏水 200 份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.002 份、EDTA·2Na 盐 0.004 份、甲醛化次硫酸钠 0.1 份进行混合，然后升温使混合物的内温为 70℃。之后，在 4 小时内连续添加 MMA45 份、ST5 份及枯基过氧化氢 0.1 份的混合液，进行 1 小时的后聚合，得到平均粒径为 0.23μm 的接枝共聚物胶乳（G1-1）。

用硫酸使所获得的接枝共聚物胶乳（G1-1）凝固，进行热处理、脱水处理及干燥处理，得到粉末状的接枝共聚物（I）。

（合成例 14）核-壳型接枝共聚物的制备

在安装了搅拌器的聚合容器中，加入蒸馏水 200 份、油酸钠 0.5 份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.002 份、EDTA·2Na 盐 0.005 份、甲醛化次硫酸钠 0.2 份、磷酸钾 0.2 份，再在 50℃下于 10 小时内连续添加 BA99 份、二乙烯基苯 1 份及二异丙苯过氧化氢 0.1 份的混合液，从聚合开始经过 2.5 小时、5 小时、7.5 小时后，分别添加油酸钠 0.5 份，进行 1 小时的后聚合后，得到含有聚合转化率为 99%、平均粒径为 0.08μm、玻璃化转变温度为-43℃的橡胶状聚合物的橡胶胶乳（R2-1）。

接着，将上述橡胶胶乳（R2-1）5 份（固形物）、蒸馏水 190 份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.0019 份、EDTA·2Na 盐 0.0048 份、甲醛化次硫酸钠 0.19 份、磷酸钾 0.19 份添加到安装了搅拌器的聚合容器中，再在 50℃下于 9.5 小时内连续添加 BA94.05 份、二乙烯基苯 0.95 份及二异丙苯过氧化氢 0.095 份的混合液，从聚合开始经过 2.5 小时、5 小时、7.5 小时后，分别添加油酸钠 0.2 份，进行 1 小时的后聚合后，得到聚合转化率为 99%、平均粒径为 0.22μm、玻璃化转变温度为-43

℃的橡胶胶乳（R2-2）。

再将上述橡胶胶乳（R2-2）180份（固形物60份）、蒸馏水200份、硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）0.002份、EDTA·2Na盐0.004份、甲醛化次硫酸钠0.1份加到装有搅拌器的聚合容器中，进行混合，然后升温使混合物的内温为70℃。之后，在2小时30分内连续添加MMA36份、丙烯酸乙酯4份及枯基过氧化氢0.1份的混合液，进行1小时的后聚合，得到平均粒径为0.24μm的接枝共聚物胶乳（G2-1）。

用硫酸使所获得的接枝共聚物胶乳（G2-1）凝固，进行热处理、脱水处理及干燥处理，得到粉末状的接枝共聚物（V）。

（实施例1）

将合成例5中得到的热塑性聚酯树脂用增粘剂试样（1）5份配入聚对苯二甲酸乙二醇酯100份中，按上述方法进行耐下垂性、成型体表面性能的评价。结果示于表1中。

（实施例2～8）

对于热塑性聚酯树脂用增粘剂，使作为聚合引发剂的LPO的添加量为1.0份、使作为链转移剂的2EHTG的添加量为0.7份，将这样得到的重均分子量调节至50000～60000左右，并按表1所示改变GMA及GA的组成比来制造悬浮聚合物，除此之外，按与合成例5相同的方法获得增粘剂试样（2）～（8）。将得到的热塑性聚酯树脂用增粘剂试样5份配入聚对苯二甲酸乙二醇酯100份中，按与实施例1相同的方法进行耐下垂性、成型体表面性能的评价。结果示于表1中。

表 1

实施例序号			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
增粘剂试样序号			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	10	16	25	-	55	90	100
		GA	-	-	-	-	40	-	-	-
		MMA	45	60	56	50	45	30	7	-
		BA	15	30	28	25	15	15	3	-
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
评价结果	聚合转化率（%）		99.6	99.9	99.7	99.8	99.9	99.7	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		52000	58000	57000	55000	52000	59000	58000	58000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		200	195	205	205	210	195	190	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	60	61	63	64	75	78	79
	耐下垂性（cm）		38	16	24	28	35	40	45	50
	成型体的表面光泽(%)		89.4	92.1	91.4	90.2	89.2	87.6	86.4	85.1

由表 1 的结果可知，实施例 1～8 中获得了具有良好的耐下垂性、成型体表面性能的组合物。

（实施例 9～16）

对于热塑性聚酯树脂用增粘剂，使作为聚合引发剂的 LPO 的添加量为 1.0 份、使作为链转移剂的 2EHTG 的添加量为 0.5 份，将得到的重均分子量调节至 70000 左右，并按表 2 所示改变 GMA 的组成比来制造悬浮聚合物，除此之外，按与合成例 5 相同的方法获得增粘剂试样（9）～（16）。将得到的热塑性聚酯树脂用增粘剂试样 5 份配入聚对苯二甲酸乙二醇酯 100 份中，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性，再按前述方法评价成型体的透明性。结果示于表 2 中。

表 2

实施例序号			实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
增粘剂试样序号			(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	10	16	19	31	38	44	58	90
		MMA	8	3	1	2	2	-	-	-
		ST	82	81	80	67	60	56	42	-
		αMST	-	-	-	-	-	-	-	10
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		305	310	320	275	300	280	290	275
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		96	94	93	91	89	87	84	92
	悬浮聚合物的折射率		1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
	耐下垂性（cm）		17	24	26	30	34	36	41	44
	全光线透过率（%）		89.1	89.0	89.7	88.9	88.4	87.8	86.9	72.9
	雾值（%）		1.8	1.4	1.0	4.6	4.7	4.9	8.0	32.0

由表 2 的结果可知，作为悬浮聚合物的折射率处于本发明的优选范围内的实施例 9～15，得到了具有良好的耐下垂性和成型体透明性的组合物。另外，作为折射率为 1.52 的实施例 16，虽然具有提高耐下垂性的效果，但成型体的透明性较其它实施例差。

（实施例 17～23）

固定 GMA 为 40 份，按表 3 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（17）～（23）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性及成型体的表面性能。结果示于表 3 中。

表 3

实施例序号			实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
增粘剂试样序号			(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	40	40	40	40	40	40
		MMA	45	45	45	45	45	45	45
		BA	15	15	15	15	15	15	15
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	3.0	0.5	0.3	0.1	-	-	-
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		900	72000	145000	187000	290000	370000	450000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		205	190	190	200	185	200	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		66	74	75	75	76	77	77
	耐下垂性（cm）		42	35	31	27	21	17	11
	成型体的表面光泽(%)		76.3	89.4	90.2	91.4	92.2	92.6	-

由表 3 的结果可知，作为象增粘剂试样（18）～（22）这样悬浮聚合物的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 18～22，得到了具有良好的耐下垂性和成型体表面性能的组合物。还有，作为重均分子量为 450000 的实施例 23，虽然具有提高耐下垂性的效果，但是不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 17，虽然具有提高耐下垂性的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 24～31）

固定 GMA 为 16 份，按表 4 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（24）～（31）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性及成型体的表面性能。结果示于表 4 中。

表 4

实施例序号			实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
增粘剂试样序号			(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	16	16	16	16	16	16	16	16
		MMA	64	64	64	64	64	64	64	64
		BA	20	20	20	20	20	20	20	20
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	10	0.7	0.5	0.3	0.1	–	–	–
评价结果	聚合转化率（%）		99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.7	99.6	99.7
	悬浮聚合物的重均分子量		900	50000	71000	143000	190000	287000	370000	430000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		185	200	195	200	195	185	200	195
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		65	73	73	74	74	75	76	76
	耐下垂性（cm）		28	24	24	23	22	21	17	10
	成型体的表面光泽(%)		82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	–

由表 4 的结果可知，作为象增粘剂试样（25）～（30）这样悬浮聚合物的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 25～30，得到了具有良好的耐下垂性和成型体表面性能的组合物。但是，作为重均分子量为 430000 的实施例 31，虽然具有提高耐下垂性的效果，但不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 24，虽然具有提高耐下垂性的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 32～38）

固定 GMA 为 90 份，按表 5 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（32）～（38）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性及成型体的表面性能。结果示于表 5 中。

表 5

实施例序号			实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37	实施例 38
增粘剂试样序号			(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	90	90	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3	3	3
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	10	0.5	0.3	0.1	–	–	–
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.9	99.8	99.9	99.6	99.5	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		900	58000	143000	190000	287000	370000	430000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		190	190	185	195	180	190	195
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		66	76	77	77	78	78	79
	耐下垂性（cm）		48	45	23	22	21	17	10
	成型体的表面光泽(%)		78.6	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	–

由表 5 的结果可知，作为象增粘剂试样（33）～（37）这样悬浮聚合物的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 33～37，得到了具有良好的耐下垂性和成型体表面性能的组合物。但是，作为重均分子量为 430000 的实施例 38，虽然具有提高耐下垂性的效果，但不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 32，虽然具有提高耐下垂性的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 39、40 及比较例 1）

固定 GMA 为 40 份，按表 6 所示改变悬浮聚合物的玻璃化转变温度，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变玻璃化转变温度，获得增粘剂试样（39）、（40）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性，再按前述方法评价热熔结性。结果示于表 6 中。

表 6

实施例序号			实施例 39	实施例 40	比较例 1
增粘剂试样序号			(1)	(39)	(40)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	40	40
		MMA	45	40	20
		BA	15	20	40
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.7	0.7	0.7
评价结果	聚合转化率（%）		99.6	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		52000	55000	54000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		200	200	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	66	55
	耐下垂性（cm）		38	37	37
	热熔结温度（℃）		110	100	85

由表 6 的结果可知，如实施例 39、40 这样，当悬浮聚合物的玻璃化转变温度在本发明的范围内时，显示出了良好的耐下垂性和粉末热熔结性。另一方面，当使用如比较例 1 这种悬浮聚合物的玻璃化转变温度比本发明的范围低的增粘剂试样（40）时，虽然耐下垂性良好，但是粉末的热熔结性差。

（实施例 41～43 及比较例 2）

在使用与合成例 1 中所用相同的通过悬浮聚合法制备的试样，并按表 7 所示改变对悬浮聚合物粒子表面进行包覆的乳液聚合物试样种类而制成增粘剂成分的情况下，以及在使用合成例 6 所示的通过乳液聚合制备的增粘剂试样（41）作为增粘剂成分的情况下，按与实施例 39 同样的方法评价耐下垂性及热熔结性。结果示于表 7 中。

表 7

实施例序号		实施例 41	实施例 42	实施例 43	比较例 2
增粘剂试样序号		(1)	-	-	(41)
增粘剂试样的玻璃化转变温度（℃）		74	74	74	74
用于包覆的乳液聚合物试样的种类		(A)	(B)	(C)	-
用于包覆的乳液聚合物试样的维卡软化温度（℃）		88	93	81	-
乳液聚合物的包覆量（份）		5	5	5	-
评价结果	耐下垂性（cm）	38	37	37	29
	热熔结温度（℃）	110	115	100	70

由表 7 的结果可知，如实施例 41～43 这样，当包覆通过悬浮聚合法制造的增粘剂成分的乳液聚合物的种类处于本发明的优选范围内时，显示出了良好的耐下垂性和粉末热熔结性。另一方面，当如比较例 2 那样使用通过乳液聚合法制备的增粘剂试样（41）作为增粘剂成分时，耐下垂性及热熔结性差。可以认为耐下垂性差是由热塑性聚酯树脂的水解所导致的。另外可知，当表面未被包覆时，粉末的热熔结性差。

（实施例 44～50 及比较例 3～5）

在使用聚对苯二甲酸乙二醇酯作为热塑性聚酯树脂、使用与实施例 1 中所用相同的通过悬浮聚合法制备的试样，并按表 8 所示改变对悬浮聚合物粒子表面进行包覆的乳液聚合物试样的量而制成增粘剂成分的情况下，按与实施例 39 同样的方法评价耐下垂性及热熔结性。结果示于表 8 中。

表 8

实施例序号		实施例 44	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	比较例 3	比较例 4	比较例 5
增粘剂试样序号		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
用于包覆的乳液聚合物试样的种类		(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
乳液聚合物的包覆量（份）		0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
评价结果	耐下垂性（cm）	38	37	37	35	33	31	30	38	38	25
	热熔结温度（℃）	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110

由表 8 的结果可知，如实施例 44～50 这样，当增粘剂成分中包覆悬浮聚合物表面的乳液聚合物的量处于本发明的范围内时，显示出了良好的耐下垂性和粉末热熔结性。另一方面，当如比较例 3、4 那样包覆的乳液聚合物的量低于本发明的范围时，粉末的热熔结性差。另外，当如比较例 5 那样包覆的乳液聚合物的量超出本发明的范围时，其耐下垂性差。可以认为耐下垂性差是由热塑性聚酯树脂的水解所导致的。

（实施例 51～56 及比较例 6～8）

按表 9 所示配合比率，将合成例 5 中获得的增粘剂试样（1）与热塑性聚酯树脂进行共混，按与实施例 1 相同的方法评价耐下垂性及成型体的表面性能。结果示于表 9 中。

表 9

实施例序号		实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56	比较例 6	比较例 7	比较例 8
增粘剂试样序号		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
聚合物试样添加量（份）		0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
评价结果	耐下垂性（cm）	27	33	52	76	90	115	7	8	140
	成型体的表面光泽（%）	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	–	–	36.8

由表 9 的结果可知，作为增粘剂试样的配合比率处于本发明范围内的实施例 51～56，得到了具有良好的耐下垂性和成型体表面性能的组合物。另一方面，作为增粘剂试样的配合比率低于本发明范围的比较例 6、7，不能获得足够的耐下垂性，也不能得到可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外可知，作为配合比率高于本发明范围的比较例 8，成型体的表面光泽差。

（实施例 57～62 及比较例 9、10）

为了评价当改变实施例 1 中所用的增粘剂试样（1）对热塑性聚酯树脂的配合比率时发泡性的不同，按表 10 所述设定实施例 1 中所用的增粘剂试样（1）相对于热塑性聚酯树脂 100 份的配合比率，获得成型体，按前述方法评价发泡性、表面性能。使用偶氮二碳酰胺（以下记为 ADCA）0.5 份作为发泡剂。将其与增粘剂试样量为 0.05 份、60 份的比较例 9、10 进行比较，结果示于表 10 中。

表 10

实施例序号		实施例 57	实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61	实施例 62	比较例 9	比较例 10
增粘剂试样序号		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
增粘剂试样份数（份）		0.3	3	8	15	20	45	0.05	60
ADCA 份数（份）		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价结果	发泡倍率（倍）	1.3	1.5	2.0	3.4	3.2	2.4	1.0	1.1
	成型体的表面性	A	A	A	A	B	B	D	C

由表 10 的结果可知，按本发明的范围配入增粘剂试样（1）的组合物显示出了良好的发泡性，但是如比较例 9 那样配合比率低于本发明范围时，不能获得足够的发泡性，也不能得到良好的成型体表面性能。另外可知，如比较例 10 那样配合比率高于本发明范围时，成型体表面性能会变差。

（实施例 63～69 及比较例 11、12）

为了评价当改变发泡剂（ADCA）对热塑性聚酯树脂的配合比率时发泡性的不同，按表 11 所述设定 ADCA 相对于热塑性聚酯树脂 100 份

的配合比率，获得成型体，评价发泡性、表面性能。使用实施例 1 中所用的增粘剂试样（1）5 份作为增粘剂。将其与 ADCA 的量为 0.05 份、22 份的比较例 11、12 进行比较，结果示于表 11 中。

表 11

实施例序号		实施例 63	实施例 64	实施例 65	实施例 66	实施例 67	实施例 68	实施例 69	比较例 11	比较例 12
增粘剂试样序号		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
增粘剂试样份数（份）		5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADCA 份数（份）		0.1	0.2	0.4	1.0	4.0	8.0	15	0.05	22
评价结果	发泡倍率	1.2	1.3	1.6	2.0	2.2	2.2	1.3	1.0	1.2
	成型体的表面性能	A	A	A	A	A	B	B	A	D

由表 11 的结果可知，按本发明的范围配入发泡剂的组合物显示出了良好的发泡性，但是如比较例 11 那样配合份数低于本发明范围时，不能获得足够的发泡性。另外可知，如比较例 12 那样配合比率高于本发明范围时，成型体表面性能会变差。

（实施例 70）

将合成例 11 中得到的增粘剂试样（42）3 份配入聚乳酸 100 份中，按前述方法评价 MFI、成型体的表面性能。结果示于表 12。

（实施例 71～77）

作为增粘剂，使作为聚合引发剂的 LPO 的添加量为 1.0 份、使作为链转移剂的 2EHTG 的添加量为 0.7 份，将得到的重均分子量调节至 50000～60000 左右，并按表 12 所示改变 GMA 及 GA 的组成比来制造悬浮聚合物粒子，除此之外，按与合成例 5 相同的方法获得增粘剂试样（43）～（49）。将得到的增粘剂试样 3 份配入聚乳酸 100 份中，按与实施例 70 相同的方法进行 MFI、成型体表面性能的评价。结果示于表 12 中。

表 12

实施例序号			实施例 70	实施例 71	实施例 72	实施例 73	实施例 74	实施例 75	实施例 76	实施例 77
增粘剂试样序号			(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)	(49)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	10	16	25	-	55	90	100
		GA	-	-	-	-	40	-	-	-
		MMA	45	60	56	50	45	30	7	-
		BA	15	30	28	25	15	15	3	-
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
评价结果	聚合转化率（%）		99.6	99.9	99.7	99.8	99.9	99.7	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		52000	58000	57000	55000	52000	59000	58000	58000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		200	195	205	205	210	195	190	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	60	61	63	64	75	78	79
	MFI（g/10min）		7.8	17.0	11.9	15.0	7.9	7.6	4.0	3.1
	成型体的表面光泽(%)		89.4	92.1	91.4	90.2	89.2	87.6	86.4	85.1

由表 12 的结果可知，实施例 70～77 中获得了具有良好的 MFI、成型体表面性能的组合物。

（实施例 78～85）

作为增粘剂，使作为聚合引发剂的 LPO 的添加量为 1.0 份、使作为链转移剂的 2EHTG 的添加量为 0.5 份，将得到的重均分子量调节至 70000 左右，并按表 13 所示改变 GMA 的组成比来制造悬浮聚合物粒子，除此之外，按与合成例 5 相同的方法获得增粘剂试样（50）～（57）。将得到的增粘剂试样 3 份配入聚乳酸 100 份中，按与实施例 70 相同的方法进行 MFI、成型体表面性能的评价。结果示于表 13 中。

表 13

实施例序号			实施例 78	实施例 79	实施例 80	实施例 81	实施例 82	实施例 83	实施例 84	实施例 85
增粘剂试样序号			(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	10	16	19	31	38	44	58	90
		MMA	8	3	1	2	2	-	-	-
		ST	82	81	80	67	60	56	42	-
		αMST	-	-	-	-	-	-	-	10
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		305	310	320	275	300	280	290	275
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		96	94	93	91	89	87	84	92
	悬浮聚合物的折射率		1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
	MFI（g/10min）		15.2	11.9	11.2	10.0	8.0	7.8	6.6	6.0
	成型体的表面光泽(%)		93.5	93.0	92.4	91.3	90.8	90.0	88.2	87.2

由表 13 的结果可知，实施例 78～85 中获得了具有良好的 MFI、成型体表面性能的组合物。

（实施例 86～92）

固定 GMA 为 40 份，按表 14 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（58）～（64）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 70 相同的方法进行 MFI 及成型体表面性能的评价。结果示于表 14 中。

表 14

实施例序号			实施例 86	实施例 87	实施例 88	实施例 89	实施例 90	实施例 91	实施例 92
增粘剂试样序号			(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	40	40	40	40	40	40
		MMA	45	45	45	45	45	45	45
		BA	15	15	15	15	15	15	15
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	3.0	0.5	0.3	0.1	–	–	–
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		900	72000	145000	187000	290000	370000	450000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		205	190	190	200	185	200	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		66	74	75	75	76	77	77
	悬浮聚合物的折射率		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	MFI（g/10min）		5.5	8.0	9.0	11.0	13.1	15.2	23.0
	成型体的表面光泽(%)		76.3	89.4	90.2	91.4	92.2	92.6	–

由表 14 的结果可知，作为象增粘剂试样（59）～（63）这样悬浮聚合物的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 87～91，得到了具有良好的 MFI 和成型体表面性能的组合物。还有，作为重均分子量为 450000 的实施例 92，虽然具有提高 MFI 的效果，但是不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 86，虽然具有提高 MFI 的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 93～100）

固定 GMA 为 16 份，按表 15 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 5 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（65）～（72）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 70 相同的方法进行 MFI 及成型体表面性能的评价。结果示于表 15 中。

表 15

实施例序号			实施例 93	实施例 94	实施例 95	实施例 96	实施例 97	实施例 98	实施例 99	实施例 100
增粘剂试样序号			(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	16	16	16	16	16	16	16	16
		MMA	64	64	64	64	64	64	64	64
		BA	20	20	20	20	20	20	20	20
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	10	0.7	0.5	0.3	0.1	-	-	-
评价结果	聚合转化率（%）		99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.7	99.6	99.7
	悬浮聚合物的重均分子量		900	50000	71000	143000	190000	287000	370000	430000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		185	200	195	200	195	185	200	195
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
	MFI（g/10min）		28	24	24	23	22	21	17	10
	成型体的表面光泽(%)		82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	-

由表 15 的结果可知，作为象增粘剂试样（66）~（71）这样悬浮聚合物粒子的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 94~99，得到了具有良好的 MFI 和成型体表面性能的组合物。但是，作为重均分子量为 430000 的实施例 100，虽然具有提高 MFI 的效果，但不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 93，虽然具有提高 MFI 的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 101~107）

固定 GMA 为 90 份，按表 16 所示改变聚合引发剂 LPO 及链转移剂 2EHTG 的添加量，除此之外，按与合成例 11 相同的方法改变重均分子量，获得增粘剂试样（73）~（79）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 70 相同的方法进行 MFI 及成型体表面性能的评价。结果示于表 16 中。

表 16

实施例序号			实施例 101	实施例 102	实施例 103	实施例 104	实施例 105	实施例 106	实施例 107
增粘剂试样序号			(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)	(79)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	90	90	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3	3	3
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	链转移剂	2EHTG	10	0.5	0.3	0.1	-	-	-
评价结果	聚合转化率（%）		99.8	99.9	99.8	99.9	99.6	99.5	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		900	58000	143000	190000	287000	370000	430000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		190	190	185	195	180	190	195
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		66	76	77	77	78	78	79
	MFI（g/10min）		3.5	4.0	12.2	12.8	13.1	15.2	24.0
	成型体的表面光泽(%)		78.6	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	-

由表 16 的结果可知，作为象增粘剂试样（74）~（78）这样悬浮聚合物粒子的重均分子量处于本发明的优选范围内的实施例 102~106，得到了具有良好的 MFI 和成型体表面性能的组合物。但是，作为重均分子量为 430000 的实施例 107，虽然具有提高 MFI 的效果，但不能获得可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外，作为重均分子量为 900 的实施例 101，虽然具有提高 MFI 的效果，但是成型体的表面光泽较其它实施例差。

（实施例 108、109 及比较例 13）

固定 GMA 为 40 份，按表 17 所示改变悬浮聚合物粒子的玻璃化转变温度，除此之外，按与合成例 11 相同的方法改变玻璃化转变温度，获得增粘剂试样（80）、（81）。使用所得到的增粘剂试样，按与实施例 70 相同的方法评价 MFI，再按前述方法评价热熔结性。结果示于表 17 中。

表 17

实施例序号			实施例 108	实施例 109	比较例 13
增粘剂试样序号			(42)	(80)	(81)
组成（份）	悬浮聚合物组成	GMA	40	40	40
		MMA	45	40	20
		BA	15	20	40
	聚合引发剂	LPO	1.0	1.0	1.0
	链转移剂	2EHTG	0.7	0.7	0.7
评价结果	聚合转化率（%）		99.6	99.8	99.8
	悬浮聚合物的重均分子量		52000	55000	54000
	悬浮聚合物的体积平均粒径（μm）		200	200	205
	悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	66	55
	MFI（g/10min）		7.7	7.8	7.8
	热熔结温度（℃）		110	100	85

由表 17 的结果可知，如实施例 108、109 这样，当悬浮聚合物粒子的玻璃化转变温度在本发明的范围内时，显示出了良好的 MFI 和粉末热熔结性。另一方面，当使用如比较例 13 这种悬浮聚合物的玻璃化转变温度比本发明的范围低的增粘剂试样（81）时，虽然 MFI 良好，但是粉末的热熔结性差。

（实施例 110～112 及比较例 14）

在使用与合成例 7 中所用相同的作为悬浮聚合物粒子，并按表 18 所示改变对悬浮聚合物粒子表面进行包覆的乳液聚合物试样种类而制成增粘剂试样的情况下，以及在使用合成例 12 所示的通过乳液聚合制备的增粘剂试样（82）作为增粘剂成分的情况下，按与实施例 108 同样的方法评价 MFI 及热熔结性。结果示于表 18 中。

表 18

实施例序号		实施例 110	实施例 111	实施例 112	比较例 14
增粘剂试样序号		(42)	-	-	(82)
增粘剂试样的玻璃化转变温度（℃）		74	74	74	74
用于包覆的乳液聚合物试样的种类		(X)	(Y)	(Z)	-
乳液聚合物试样的体积平均粒径（μm）		0.25	0.08	0.16	0.08
用于包覆的乳液聚合物试样的维卡软化温度（℃）		88	93	81	-
乳液聚合物的包覆量（份）		5	5	5	-
评价结果	MFI（g/10min）	7.7	7.8	7.8	18.0
	热熔结温度（℃）	110	115	100	70

由表 18 的结果可知，如实施例 110～112 这样，当包覆悬浮聚合物粒子的乳液聚合物粒子的种类处于本发明的优选范围内时，显示出了良好的 MFI 和粉末热熔结性。另一方面，当如比较例 14 那样使用通过乳液聚合法制备的增粘剂试样（82）作为增粘剂时，MFI 及热熔结性差。可以认为这种 MFI 差是由聚乳酸类树脂的水解所导致的。另外可知，当表面未被包覆时，粉末的热熔结性差。

（实施例 113～119 及比较例 15～17）

在使用聚乳酸作为聚乳酸类树脂、使用与实施例 70 中所用相同的物质作为增粘剂试样并按表 19 所示改变对悬浮聚合物粒子表面进行包覆的乳液聚合物粒子的量的情况下，按与实施例 108 同样的方法评价 MFI 及热熔结性。结果示于表 19 中。

表 19

实施例序号		实施例 113	实施例 114	实施例 115	实施例 116	实施例 117	实施例 118	实施例 119	比较例 15	比较例 16	比较例 17
增粘剂试样序号		(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
悬浮聚合物的玻璃化转变温度（℃）		74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
用于包覆的乳液聚合物试样的种类		(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
乳液聚合物的包覆量（份）		0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
评价结果	MFI（g/10min）	7.7	7.8	7.7	8.0	8.2	9.8	10.0	7.7	7.7	20.4
	热熔结温度（℃）	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110

由表 19 的结果可知，如实施例 113～119 这样，当增粘剂成分中包覆悬浮聚合物粒子表面的乳液聚合物粒子的量处于本发明的范围内时，显示出了良好的 MFI 和粉末热熔结性。另一方面，当如比较例 15、16 那样包覆的乳液聚合物粒子的量低于本发明的范围时，粉末的热熔结性差。另一方面，当如比较例 17 那样包覆的乳液聚合物粒子的量超出本发明的范围时，其 MFI 变差。可以认为 MFI 变差是由聚乳酸的水解所导致的。

（实施例 120～125 及比较例 18～20）

按表 20 所示配合比率，将合成例 11 中获得的增粘剂试样（42）与聚乳酸进行共混，按与实施例 70 相同的方法评价 MFI 及成型体的表面性能。结果示于表 20 中。

表 20

实施例序号		实施例 120	实施例 121	实施例 122	实施例 123	实施例 124	实施例 125	比较例 18	比较例 19	比较例 20
增粘剂试样序号		(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
增粘剂试样添加量（份）		0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
评价结果	MFI（g/10min）	15.0	8.2	2.7	0.7	0.4	0.2	26.6	26.0	0.1
	成型体的表面光泽（%）	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	-	-	36.8

由表 20 的结果可知，作为增粘剂试样的配合比率处于本发明范围内的实施例 120～125，得到了具有良好的 MFI 和成型体表面性能的组合物。另一方面，作为增粘剂试样的配合比率低于本发明范围的比较例 18、19，不能获得足够的 MFI，也不能得到可以对成型体的表面性能进行评价的试样。另外可知，作为增粘剂试样的配合比率高于本发明范围的比较例 20，成型体的表面光泽差。

（实施例 126～129）

作为核-壳型接枝共聚物，除了按表 21 所示改变核层/壳层的比率外，按与合成例 7 相同的方法获得试样（I）～（IV）。测定在聚乳酸 100 份中配入所获得的核-壳型接枝共聚物试样 10 份及上述增粘剂试样（42）3 份时的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度。结果示于表 21 中。

表 21

实施例序号		实施例 126	实施例 127	实施例 128	实施例 129
核-壳型接枝共聚物	聚合物试样序号	I	II	III	IV
	核层含量(份)	50	60	70	80
	壳层含量(份)	50	40	30	20
评价结果	MFI（g/10min）	0.6	0.6	0.6	0.6
	成型体的表面光泽(%)	82.7	82.8	82.6	82.7
	Izod 冲击强度（kJ/m^2）	100	115	115	110

由表 21 的结果可知，作为象试样（I）～（IV）那样核-壳型接枝共聚物的核层/壳层的比率处于本发明的优选范围内的实施例 126～129，可以得到具有良好的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度的组合物。

（实施例 130～133）

作为核-壳型接枝共聚物，除了按表 22 所示改变核层/壳层的比率外，按与合成例 14 相同的方法获得试样（V）～（VIII）。测定在聚乳酸 100 份中配入所获得的核-壳型接枝共聚物试样 10 份及增粘剂试样（42）3 份时的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度。结果示

于表 22 中。

表 22

实施例序号		实施例 130	实施例 131	实施例 132	实施例 133
核-壳型接枝共聚物	聚合物试样序号	V	VI	VII	VIII
	核层含量(份)	60	70	80	90
	壳层含量(份)	40	30	20	10
评价结果	MFI (g/10min)	0.6	0.6	0.6	0.6
	成型体的表面光泽(%)	83.8	83.1	83.2	83.8
	Izod 冲击强度 (kJ/m^2)	115	130	125	120

由表 22 的结果可知，作为象试样（V）~（VIII）那样核-壳型接枝共聚物的核层/壳层的比率处于本发明的优选范围内的实施例 130~133，可以得到具有良好的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度的组合物。

（实施例 134~138）

评价按表 23 所示量混合聚乳酸 100 份、核-壳型接枝共聚物试样（VII）10 份及增粘剂试样（42）时的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度。结果示于表 23 中。

表 23

实施例序号		实施例 134	实施例 135	实施例 136	实施例 137	实施例 138
增粘剂	增粘剂试样序号	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
	配合量(份)	0.3	8	15	20	45
评价结果	MFI (g/10min)	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
	成型体的表面光泽(%)	84.4	83.0	80.1	77.4	71.2
	Izod 冲击强度(kJ/m^2)	85	125	120	120	95

由表 23 的结果可知，作为增粘剂试样的配合量处于本发明范围内

的实施例 134～138，可以得到具有良好的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度的组合物。

（实施例 139～144）

评价使用聚乳酸 100 份、增粘剂试样（45）3 份及表 24 所示量的作为核-壳型接枝共聚物的试样（III）时的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度。结果示于表 24 中。

表 24

实施例序号		实施例 139	实施例 140	实施例 141	实施例 142	实施例 143	实施例 144
核-壳型接枝共聚物	聚合物试样序号	(III)	(III)	(III)	(III)	(III)	(III)
	配合量(份)	3	8	13	20	35	45
评价结果	MFI (g/10min)	0.6	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
	成型体的表面光泽(%)	86.8	83.9	81.7	80.2	77.2	74.5
	Izod 冲击强度 (kJ/m^2)	20	70	110	120	125	125

由表 24 的结果可知，作为核-壳型接枝共聚物的配合量处于本发明优选范围内的实施例 139～144，可以得到具有良好的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度的组合物。

（实施例 145～150）

评价使用聚乳酸 100 份、增粘剂试样（42）3 份及表 25 所示量的作为核-壳型接枝共聚物的试样（VII）时的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度。结果示于表 25 中。

表 25

实施例序号		实施例 145	实施例 146	实施例 147	实施例 148	实施例 149	实施例 150
核-壳型接枝共聚物		(VII)	(VII)	(VII)	(VII)	(VII)	(VII)
聚合物试样添加量（份）		3	8	13	20	35	45
评价结果	MFI (g/10min)	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2	0.1
	成型体的表面光泽(%)	87.2	83.9	81.9	80.3	76.7	73.6
	Izod 冲击强度 (kJ/m^2)	15	85	100	125	150	140

由表 25 的结果可知，作为核-壳型接枝共聚物的配合量处于本发明优选范围内的实施例 145～150，可以得到具有良好的 MFI、成型体的表面性能及 Izod 冲击强度的组合物。

工业实用性

本发明的热塑性聚酯树脂用增粘剂及含有它的热塑性聚酯树脂组合物可以改善热塑性聚酯树脂在挤出成型、压延成型、吹塑成型、注射成型，特别是异型、板、管等的挤出成型中的成型加工性。