



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I827849 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：109117786

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08L13/00 (2006.01)

C08L33/12 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/28 日本

2019-099410

2019/11/11 日本

2019-204236

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：坂本滋 SAKAMOTO, SHIGERU (JP)；梅田康成 UMEDA, YASUNARI (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 419494B

TW 201803922A

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

丙烯酸系橡膠粒子及甲基丙烯酸樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種丙烯酸系橡膠粒子，其係至少具有：含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 70 質量%以上而成之非交聯的硬質聚合物之外層(b)、含有包含丙烯酸烷酯單元 60 ~ 99.8 質量%與共聚合性的交聯性單體單元 0.2 ~ 10 質量%而成之彈性共聚物的中間層(a-2)、及含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 40 ~ 98.99 質量%與丙烯酸烷酯單元 1 ~ 59.99 質量%及共聚合性的交聯性單體單元 0.01 ~ 1 質量%而成之交聯聚合物的核心層(a-1)之 3 層以上的多層結構之丙烯酸系橡膠粒子(C)，其特徵為外層(b)之該硬質聚合物的重量平均分子量為 30,000 以上，丙烯酸系橡膠粒子(C)的凝膠含量大於 75 質量%，丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)為 50 ~ 350nm，使丙烯酸系橡膠粒子(C)之凝聚粉體分散於二氯甲烷中的分散粒徑(DM)小於該在水中的粒徑(DW)之 10 倍。



公告本

I827849

【發明摘要】

【中文發明名稱】

丙烯酸系橡膠粒子及甲基丙烯酸樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種丙烯酸系橡膠粒子，其係至少具有：含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 70 質量%以上而成之非交聯的硬質聚合物之外層(b)、含有包含丙烯酸烷酯單元 60~99.8 質量%與共聚合性的交聯性單體單元 0.2~10 質量%而成之彈性共聚物的中間層(a-2)、及含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 40~98.99 質量%與丙烯酸烷酯單元 1~59.99 質量%及共聚合性的交聯性單體單元 0.01~1 質量%而成之交聯聚合物的核心層(a-1)之 3 層以上的多層結構之丙烯酸系橡膠粒子(C)，其特徵為外層(b)之該硬質聚合物的重量平均分子量為 30,000 以上，丙烯酸系橡膠粒子(C)的凝膠含量大於 75 質量%，丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)為 50~350nm，使丙烯酸系橡膠粒子(C)之凝聚粉體分散於二氯甲烷中的分散粒徑(DM)小於該在水中的粒徑(DW)之 10 倍。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

丙烯酸系橡膠粒子及甲基丙烯酸樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種具有高凝膠含量，同時改善溶劑分散性之丙烯酸系橡膠粒子、包含該橡膠粒子之甲基丙烯酸樹脂組成物、成形體及凝聚粒子。

【先前技術】

【0002】甲基丙烯酸樹脂具有高透明性，且作為使用於光學構件、照明構件、看板構件、裝飾構件等之成形體的材料為有用。但是，甲基丙烯酸系樹脂，有容易破裂且脆的性質，處理為困難。因此，為了消除丙烯酸系薄膜的脆度，揭露一種添加丙烯酸系橡膠粒子的技術(專利文獻 1)。

【0003】專利文獻 1 係記載為了提高交聯橡膠對溶劑之分散性，將交聯橡膠粒子的凝膠含量定為 75 質量%以下。但是，專利文獻 1 係記載：如前述的橡膠，凝膠含量高，且對溶劑之分散性差。專利文獻 1 所揭示的橡膠粒子為 2 層結構，且沒有揭示 3 層結構以上之對溶劑的分散性效果。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本專利第 5484683 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】本發明的目的在於提供一種賦予充分的耐衝擊

性，同時改善溶劑分散性之丙烯酸系橡膠粒子及其凝聚粉體、含有丙烯酸系橡膠粒子的甲基丙烯酸樹脂組成物及使用其之成形體。

[用以解決課題之手段]

【0006】本案發明人等為了達成上述目的而探討的結果，進而完成包含以下之形態的本發明。

[1]

一種丙烯酸系橡膠粒子，其係至少具有：含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 70 質量%以上而成之非交聯的硬質聚合物之外層(b)、含有包含丙烯酸烷酯單元 60~99.8 質量%與共聚合性的交聯性單體單元 0.2~10 質量%而成之彈性共聚物的中間層(a-2)、及含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 40~98.99 質量%與丙烯酸烷酯單元 1~59.99 質量%及共聚合性的交聯性單體單元 0.01~1 質量%而成之交聯聚合物的核心層(a-1)之 3 層以上的多層結構之丙烯酸系橡膠粒子(C)，外層(b)之該硬質聚合物的重量平均分子量為 30,000 以上，丙烯酸系橡膠粒子(C)的凝膠含量大於 75 質量%，丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)為 50~350nm，使丙烯酸系橡膠粒子(C)之凝聚粉體分散於二氯甲烷中的分散粒徑(DM)小於該在水中的粒徑(DW)之 10 倍。

[2]

如[1]記載之丙烯酸系橡膠粒子，其中使用於丙烯酸系橡膠粒子(C)之彈性共聚物的丙烯酸烷酯單元為丙烯酸正丁酯單元。

[3]

如[1]或[2]記載之丙烯酸系橡膠粒子，其中構成丙烯酸系橡膠粒子(C)之外層(b)的硬質聚合物之一部分與內接的彈性共

聚物進行共價鍵結。

[4]

一種凝聚粉體，其係包含如[1]記載之丙烯酸系橡膠粒子，且重量平均粒徑為 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

[5]

一種甲基丙烯酸樹脂組成物，其係含有如[1]至[3]中任一項記載之丙烯酸系橡膠粒子(C)或如[4]記載之凝聚粉體與包含甲基丙烯酸甲酯單元 60 質量%以上之非交聯的甲基丙烯酸系樹脂(D)之甲基丙烯酸樹脂組成物，該甲基丙烯酸系樹脂(D)的重量平均分子量為 100,000 以上。

[6]

如[5]記載之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中相對於丙烯酸系橡膠粒子(C)與甲基丙烯酸系樹脂(D)合計 100 質量份，該丙烯酸系橡膠粒子(C)的質量比例為 2~90 質量份的範圍。

[7]

一種成形體，其係包含如[5]或[6]記載之甲基丙烯酸樹脂組成物。

[發明之效果]

【0007】根據本發明，可提供一種丙烯酸系橡膠粒子，可賦予充分的耐衝擊性，且具有良好的溶劑分散性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

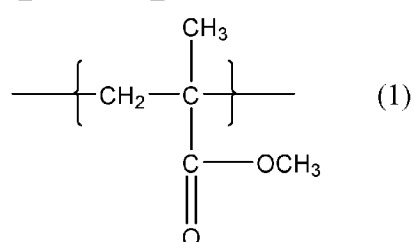
[用以實施發明的形態]

【0008】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物包含(1)乳化聚合

法所得之丙烯酸系橡膠粒子(C)、(2)甲基丙烯酸系樹脂(D)，甲基丙烯酸系樹脂(D)為包含 60 質量%以上之甲基丙烯酸甲酯單元的非交聯之聚合物，且重量平均分子量(M_w)為 100,000 以上的樹脂。

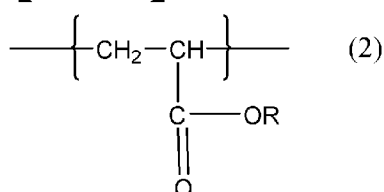
【0009】在本說明書中，甲基丙烯酸甲酯單元意指源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元，具體而言，以下述式(1)表示。

【0010】



【0011】在本說明書中，丙烯酸烷酯單元意指源自丙烯酸烷酯的結構單元，具體而言，以下述式(2)表示。

【0012】



【0013】

(式中，R 表示烷基。)

同樣地，共聚合性的交聯性單體單元意指源自共聚合性的交聯性單體之結構單元。

【0014】

(1)丙烯酸系橡膠粒子(C)

本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)為至少具有：含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 70 質量%以上而成之非交聯的硬質聚合物之外層(b)、與其內接之含有包含丙烯酸烷酯單元 60~99.8 質量%與

共聚合性的交聯性單體單元 0.2～10 質量%而成之彈性共聚物的中間層(a-2)、及含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 40～98.99 質量%與丙烯酸烷酯單元 1～59.99 質量%及共聚合性的交聯性單體單元 0.01～1 質量%而成之交聯聚合物的核心層(a-1)之 3 層以上的多層結構，其特徵為外層(b)之硬質聚合物的重量平均分子量為 30,000 以上，丙烯酸系橡膠粒子的凝膠含量大於 75 質量%，丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)為 50～350nm，使丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)與前述橡膠粒子(C)之凝聚粒子之在二氯甲烷中的分散粒徑(DM)為 $DM/DW < 10$ 。

【0015】在本說明書中，DW 為採取含有核心層(a-1)與中間層(a-2)及外層(b)而成之聚合後的乳膠，藉由光散射法測定平均粒徑者，例如：可使用堀場製作所公司製雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置 LA-950 進行測定。

【0016】在本說明書中，DM 係可使用振盪機，將含有核心層(a-1)與中間層(a-2)及外層(b)而成之聚合後的乳膠進行凝固、清洗及脫水而得之凝聚粉末(凝固物)，在室溫下攪拌一晚，使其以 5%的濃度分散至二氯甲烷中，並滴加至二氯甲烷 10mL 中，且在散射強度成為 70～90%之時間點，使用堀場製作所公司製雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置 LA-300，以光散射法(體積換算)測定粒徑。再者，粒徑為中徑。

【0017】本發明的丙烯酸系橡膠粒子為利用使用聚合後的乳膠進行測定的 DW、與使用使該乳膠凝固後的凝聚粉末進行測定的 DM 而界定者，且包含凝固物。凝固物包含凝聚粉體、粒狀體等。

【0018】在本說明書中，多層結構意指 3 層以上，較佳為 3～5 層，更佳為 3～4 層，特別是 3 層的核殼結構。例如：多層結構為 3 層的情況，可由外層(b)、中間層(a-2)、核心層(a-1)構成，4 層的情況，可由 2 層的外層(b)(b-1 層與 b-2 層)、1 層的中間層(a-2)、1 層的核心層(a-1)構成，也可由 1 層的外層(b)、2 層的中間層(a-2-1 層與 a-2-2 層)、1 層的核心層(a-1)構成。多層結構為 5 層的情況，可由 2 層的外層(b)(b-1 層與 b-2 層)、2 層的中間層(a-2-1 層與 a-2-2 層)、1 層的核心層(a-1)構成，也可由 1 層的外層(b)、2 層的中間層(a-2-1 層與 a-2-2 層)、2 層的核心層(a-1-1 層與 a-1-2 層)構成，亦可由 2 層的外層(b)(b-1 層與 b-2 層)、1 層的中間層(a-2)、2 層的核心層(a-1-1 層與 a-1-2 層)構成。

【0019】在本發明之較佳的 1 種實施形態中，丙烯酸系橡膠粒子為藉由乳化聚合製造之多層結構的丙烯酸系橡膠粒子，且該橡膠粒子以凝聚粉體供給。丙烯酸系橡膠粒子的凝聚粉體之製造法係包含：由乳化聚合等之聚合步驟所得之多層結構的聚合物之乳液，藉由凝聚步驟使該聚合物凝聚，且進行清洗、乾燥的步驟。

【0020】外層(b)之硬質聚合物的重量平均分子量，較佳為 30,000 以上，更佳為 40000～500000，進一步更佳為 50000～400000。

【0021】丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)，較佳為 50～350nm，更佳為 55～340nm，進一步更佳為 60～330nm。

【0022】使丙烯酸系橡膠粒子(C)的凝聚粉體分散於二氯甲

烷中的分散粒徑(DM)，較佳為前述在水中的粒徑(DW)之小於 10 倍，更佳為 0.1~8 倍，進一步更佳為 0.2~4 倍。

【0023】本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑之下限，較佳為 $0.01\mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $0.04\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.07\mu\text{m}$ ，進一步更佳為 $0.1\mu\text{m}$ ，平均粒徑之上限，較佳為 $1\mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $0.5\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.4\mu\text{m}$ ，進一步更佳為 $0.3\mu\text{m}$ 。本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物之成形體為光學薄膜的情況之耐應力白化性，有橡膠粒子(C)的平均粒徑越大而降越低的傾向。再者，丙烯酸系橡膠粒子(C)的平均粒徑為藉由光散射法而得到的數值。

【0024】包含本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)且分散於二氯甲烷中之前的凝聚粉體之重量平均粒徑，較佳為 $100\sim 1000\mu\text{m}$ ，更佳為 $200\sim 900\mu\text{m}$ 。再者，橡膠粒子(C)的重量平均粒徑，可藉由以下的方法進行測定。

【0025】亦即，將 JIS Z8801 標準篩 12 層(14~200 網目)，在承盤上由網格細者依序堆疊後，在標稱直徑 $1190\mu\text{m}$ (14 網目)的篩上放置凝聚粉體 100g，並且對其載置上蓋。接著，將其固定於搖動器(HEIKOSEISAKUSOLTD 製：MODEL MVS-200 VIBRATION SHAKER)，調整振幅，使凝聚粉體不會附著在篩下，運轉 15 分鐘。之後測定各篩上及承盤上的樹脂粉體量，並求出此等之比例 X_i 。依據 JIS K7369，求出所求得之 X_i 與各篩及承盤的代表粒徑 D_i 之乘積的總和($\sum X_i \cdot D_i$)，並作為重量平均粒徑(μm)。

【0026】本發明之較佳的丙烯酸系橡膠粒子(C)係包含丙酮可溶分與丙酮不溶分。丙酮可溶分與丙酮不溶分，可如以下進

行而測定。亦即，將本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)2g 加入至丙酮 50mL，在常溫攪拌 24 小時，並將得到的溶液總量，使用離心分離機，以轉速 20000rpm、溫度 0℃、180 分鐘的條件，進行離心分離，分取上清液與沉澱物，且使其各自於 50℃、真空下乾燥 8 小時，而得到丙酮可溶分(自上清液使丙酮蒸發而得的殘渣)及丙酮不溶分(沉澱物)，藉由測定該等之質量，可測定丙酮可溶分與丙酮不溶分。

【0027】此時，將丙烯酸系橡膠粒子(C)2g 所佔之丙酮不溶分的質量比率定義為凝膠含量(%)。本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)之凝膠含量，較佳為大於 75 質量%，更佳為 76～95 質量%，進一步更佳為 80～90 質量%。

【0028】在本發明之 1 個較佳的實施形態中，丙酮不溶分存在於丙烯酸系橡膠粒子(C)的核心層(a-1)及中間層(a-2)，丙酮可溶分存在於丙烯酸系橡膠粒子(C)的外層(b)。丙烯酸系橡膠粒子(C)的外層(b)係存在有丙酮不溶分與丙酮可溶分之雙方。

【0029】以下說明本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)為核心層(a-1)、中間層(a-2)、外層(b)之 3 層構成的情況之組成。

【0030】較佳的核心層(a-1)包含：含有源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元、源自丙烯酸烷酯的結構單元、及源自共聚合性之交聯性單體(接枝化劑)的結構單元之交聯聚合物。該交聯聚合物，視需要係包含源自可共聚合之其它的單體的結構單元。

【0031】核心層(a-1)中之源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元(甲基丙烯酸甲酯單元)的量，相對於核心層(a-1)的總結構單元，較佳為 40～98.99 質量%，更佳為 90～96.9 質量%。源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量越少，有薄膜的耐候性降越低

的傾向，且源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量越多，有薄膜的耐衝擊性降越低的傾向。

【0032】核心層(a-1)中之源自丙烯酸烷酯的結構單元(丙烯酸烷酯單元)的量，相對於核心層(a-1)的總結構單元，較佳為 1～59.99 質量%，更佳為 3～9.9 質量%。丙烯酸烷酯中的烷基，較佳為碳數為 1～8。源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越少，有多層結構丙烯酸系聚合物的耐熱分解性降越低的傾向，且源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越多，有薄膜的耐溫水或是耐沸水白化性降越低的傾向。

【0033】核心層(a-1)中之源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量，相對於核心層(a-1)的總結構單元，較佳為 0.01～1 質量%，更佳為 0.1～0.5 質量%。源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量越少，有核心層(a-1)與中間層(a-2)之鍵結力降越低的傾向，且源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量越多，有薄膜的耐衝擊性降越低的傾向。

【0034】核心層(a-1)中之源自可共聚合之其它的單體之結構單元的量，相對於核心層(a-1)的總結構單元，較佳為 0～20 質量%，更佳為 0～10 質量%。

【0035】中間層(a-2)為包含源自丙烯酸烷酯的結構單元、及源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元；以及視需要包含源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元、及源自可共聚合之其它的單體的結構單元之聚合物。

【0036】中間層(a-2)中之源自丙烯酸烷酯的結構單元的量，相對於中間層(a-2)的總結構單元為 60～99.8 質量%，較佳

為 70~99.5 質量%，更佳為 80~99 質量%。丙烯酸烷酯中的烷基，較佳為碳數為 1~8。源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越少，有薄膜的耐衝擊性降越低的傾向，且源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越多，有薄膜的耐應力白化性及透明性降越低的傾向。

【0037】中間層(a-2)中之源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量，相對於中間層(a-2)之總結構單元為 0.2~10 質量%，較佳為 0.2~5 質量%，更佳為 1~3 質量%。源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量越少，有薄膜的耐應力白化性降越低的傾向，源自共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)之結構單元的量越多，有 DM/DW 之比變得越小，且薄膜的耐衝擊性降越低的傾向。

【0038】中間層(a-2)中之源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量，相對於中間層(a-2)的總結構單元，較佳為 0~30 質量%，更佳為 0~20 質量%。源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量越多，有薄膜的耐衝擊性降越低的傾向。

【0039】中間層(a-2)中之源自可共聚合之其它的單體之結構單元的量，相對於中間層(a-2)的總結構單元，較佳為 0~39.8 質量%，更佳為 0~29.8 質量%。

【0040】外層(b)包含 70 質量%以上之源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元(甲基丙烯酸甲酯單元)，並且視需要包含源自可共聚合之其它的單體之結構單元。較佳之 1 個實施形態係包含：含有源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元、及源自丙烯酸烷酯的結構單元(丙烯酸烷酯單元)之硬質聚合物。外層(b)中之源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量，相對於外層(b)的總結構單元，較佳

為 70~100 質量%，更佳為 80~100 質量%。源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量越少，有薄膜的耐應力白化性降越低的傾向，且源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的量越多，有多層結構丙烯酸系聚合物的耐熱分解性降越低的傾向。

【0041】外層(b)中之源自可共聚合之其它的單體之結構單元的量，相對於外層(b)的總結構單元，較佳為 0~30 質量%，更佳為 0~20 質量%。

【0042】外層(b)中之可共聚合之其它的單體為丙烯酸烷酯的情況，其量相對於外層(b)的總結構單元，較佳為 1~20 質量%，更佳為 2~5 質量%。丙烯酸烷酯中的烷基，較佳為碳數為 1~8。源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越少，有多層結構丙烯酸系聚合物的耐熱分解性降越低的傾向，且源自丙烯酸烷酯的結構單元的量越多，有薄膜的耐應力白化性降越低的傾向。

【0043】外層(b)，較佳為玻璃轉移溫度為 80℃以上，更佳為 90℃以上，進一步更佳為 100℃以上。外層(b)的玻璃轉移溫度越高，有薄膜的耐溫水或是耐沸水白化性升越高的傾向。

【0044】本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)為 3 層所構成的情況之各層的質量比，較佳為核心層(a-1)為 1~50 質量%，更佳為 2~45 質量%，進一步更佳為 3~40 質量%。中間層(a-2)，較佳為 30~69 質量%，更佳為 35~65 質量%，進一步更佳為 40~60 質量%。從可使 DM/DW 之比成為前述的範圍之觀點而言，外層(b)，較佳為 5~69 質量%，更佳為 10~63 質量%，進一步更佳為 15~57 質量%。

【0045】在本說明書中，作為「可共聚合之其它的單體」，可舉出例如：苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、

乙烯基萘等芳香族乙烯單體、丙烯腈等不飽和腈系單體、乙烯、丙烯等烯烴系單體、氯乙烯、二氯亞乙烯、二氟亞乙烯等鹵乙烯系單體、丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐等不飽和羧酸系單體、乙酸乙烯酯、N-丙基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-鄰氯苯基馬來醯亞胺等馬來醯亞胺系單體，且該等之單體，可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0046】在本說明書中，作為「丙烯酸烷酯」，可舉出烷基之碳數為 1~8 的丙烯酸烷酯，且可舉出例如：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸二級丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸正丁基甲酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸苯甲酯等。該等之丙烯酸烷酯，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。該等之中，較佳為丙烯酸甲酯及/或丙烯酸正丁酯。

【0047】在本說明書中，「共聚合性的交聯性單體」為具有 2 個以上之聚合性基的單體，且可舉出例如：甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯、單-或二-馬來酸烯丙酯、單-或二-富馬酸烯丙酯、丙烯酸巴豆酯、甲基丙烯酸巴豆酯等具有異種之聚合性基的單體(或接枝化劑)、二丙烯酸化合物、二甲基丙烯酸化合物、二烯丙化合物、二乙烯化合物、二烯化合物、三乙烯化合物等具有同種之聚合性基的單體。作為具有同種之聚合性基的單體(或交聯劑)。可舉出例如：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯苯、三乙烯苯、乙二醇二烯丙基醚、丙二醇二烯丙基醚、丁二烯等。共聚合性的交聯性單體，可單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0048】本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)之製造方法，沒有特別限定。例如：丙烯酸系橡膠粒子(C)為 3 層構成的情況，可依序將核心層(a-1)、中間層(a-2)、及外層(b)，藉由種子乳化合聚合法形成，得到核殼多層結構的丙烯酸系橡膠粒子(C)。

【0049】本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)之較佳的製造方法係包含以下步驟：進行丙烯酸系單體之乳化合聚，得到含有多層結構丙烯酸系聚合物的乳膠；使含有多層結構丙烯酸系聚合物的乳膠凝固，得到包含丙烯酸系橡膠粒子(C)的漿體；將該漿體清洗及脫水；使脫水的漿體乾燥。

【0050】例如，3 層構成之本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)之更佳的製造方法係包含以下步驟：在乳化劑之存在下，將甲基丙烯酸甲酯 40～98.99 質量%、更佳為 90～96.9 質量%，烷基的碳數為 1～8 之丙烯酸烷酯 1～59.99 質量%、更佳為 3～9.9 質量%，及共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)0.01～1 質量%、更佳為 0.1～0.5 質量%進行聚合(第一次聚合)，得到含有核心層(a-1)的乳膠(I)；在乳膠(I)之存在下，將烷基的碳數為 1～8 之丙烯酸烷酯 60～99.8 質量%、較佳為 70～99.5 質量%、更佳為 80～99 質量%，甲基丙烯酸甲酯 0～30 質量%、更佳為 0～20 質量%，可共聚合之其它的單體較佳為 0～39.8 質量%、更佳為 0～29.8 質量%，及共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)0.2～5 質量%、更佳為 1～3 質量%進行聚合(第二次聚合)，得到含有核心層(a-1)與中間層(a-2)的乳膠(II)；在乳膠(II)之存在下，將甲基丙烯酸甲酯 70 質量%以上、較佳為 80～99 質量%、更佳為 95～98 質量%，及烷基的碳數為 1～8 之丙烯酸烷酯 0～30 質量%、較佳為 1～20 質量%、更佳為 2～5 質量%進

行聚合(第三次聚合)，得到含有核心層(a-1)與中間層(a-2)及外層(b)而成之乳膠(III)；使乳膠(III)凝固，得到漿體；將該漿體清洗及脫水；使脫水的漿體乾燥。

【0051】聚合，可採用周知的方法進行。為了得到核殼多層結構丙烯酸系聚合物，在乳膠之存在下進行的聚合之中，較佳係使用種子乳化聚合。乳化聚合、或種子聚合為在該技術領域中眾所周知的方法，因此可依據常法實施。

【0052】將各聚合中使用的單體，具體而言，將以前述比例混合甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸烷酯、可共聚合之其它的單體、及共聚合性的交聯性單體(接枝化劑)而成者，供給至反應系統之際的速度，相對於在各聚合中使用的單體之合計量 100 質量%，較佳為 0.05～3 質量%/分鐘，更佳為 0.1～1 質量%/分鐘，進一步更佳為 0.2～0.8 質量%/分鐘。藉由以如前述的速度供給，可防止不想要的聚合物凝聚物之生成或聚合物結垢對反應槽之附著，且可防止在樹脂薄膜產生因聚合物凝聚物或聚合物結垢之混入所產生之魚眼等外觀不良。

【0053】在各聚合中使用的聚合起始劑，並沒有特別限制。作為聚合起始劑，可舉出例如：過硫酸鉀、過硫酸銨等水溶性的無機系起始劑；在無機系起始劑併用亞硫酸鹽或硫代硫酸鹽等而成的氧化還原起始劑；在有機過氧化物併用亞鐵鹽或次硫酸鈉等而成的氧化還原起始劑等。聚合起始劑，可在聚合起始時一次性添加至反應系統，也可考慮反應速度等，分割為聚合起始時與聚合途中，添加至反應系統。聚合起始劑的使用量，例如：可使核殼多層結構丙烯酸系橡膠粒子(C)的平均粒徑成為前述的範圍而適當設定。

【0054】在各聚合中使用的乳化劑，並沒有特別限制。作為乳化劑，可舉出例如：長鏈烷基磺酸鹽、磺基琥珀酸烷酯鹽、烷基苯磺酸鹽等陰離子系乳化劑；聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等非離子系乳化劑；聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸鈉等聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鈉等聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、聚氧乙烯十三醚乙酸鈉等烷基醚羧酸鹽等非離子・陰離子系乳化劑。乳化劑的使用量，例如：可使丙烯酸系橡膠粒子的 DW、DM 成為前述的範圍而適當設定。

【0055】在本發明中，可在一個聚合槽中依序進行第一次聚合、第二次聚合及第三次聚合，也可每次都改變聚合槽依序進行第一次聚合、第二次聚合及第三次聚合。在本發明中，較佳為在一個聚合槽中依序進行各聚合。又，進行聚合之期間的反應系統之溫度，較佳為 30～120℃，更佳為 50～100℃。

【0056】又，在第一次聚合、第二次聚合及第三次聚合之任一者中，視需要可添加反應性紫外線吸收劑，例如：2-[2-羥基-5-(2-甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-2H-1,2,3-苯并三唑等。反應性紫外線吸收劑係導入至多層結構丙烯酸系聚合物的分子鏈，提升多層結構丙烯酸系聚合物之耐紫外線性。反應性紫外線吸收劑的添加量，相對於在聚合使用的單體之合計量 100 質量份，較佳為 0.05～5 質量份。

【0057】鏈轉移劑，為了調節分子量，可在各聚合中使用。在第三次聚合中，可將鏈轉移劑添加至反應系統，調節硬質聚合物(c)的重量平均分子量。在各聚合使用的鏈轉移劑，沒有特別限定。作為鏈轉移劑，可舉出例如：正辛基硫醇、正十二基硫醇、三級十二硫醇、正十六基硫醇等烷基硫醇類；二甲

基黃原酸(xanthogen)二硫醚、二乙基黃原酸二硫醚等黃原酸二硫醚類；四秋蘭姆二硫醚等秋蘭姆二硫醚(thiuram disulfide)類；四氯化碳、溴乙烷等鹵化烴等。鏈轉移劑的使用量，可在各聚合中於可將聚合物調節為規定的分子量之範圍適當設定。在第三次聚合中使用的鏈轉移劑之量為可使硬質聚合物的重量平均分子量及 DM/DW 之比成為前述的範圍之量。在第三次聚合中使用的鏈轉移劑之量也根據在第三次聚合使用的聚合起始劑之量等而改變，但相對於在第三次聚合中使用的單體，具體而言，相對於甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸烷酯之合計量 100 質量份，較佳為 0.05~2 質量份，更佳為 0.08~1 質量份。

【0058】在本發明中，來自上述乳化乳膠的丙烯酸系橡膠粒子(C)之回收係藉由使該乳化乳膠凝固而進行。乳膠之凝固，可採用周知的方法進行。作為凝固法，可舉出結凍凝固法、鹽析凝固法、酸析凝固法等。該等之中，較佳為可連續地生產高品質的凝固物之鹽析凝固法。

【0059】作為可在本發明使用的凝固劑，只要為具有可將該乳化聚合乳膠予以凝析、凝固的性質之無機酸或是其鹽、或有機酸或是其鹽的水溶液即可。

【0060】作為具體的前述無機酸溶液、無機酸的鹽溶液、有機酸溶液或有機酸的鹽溶液，可舉出例如：將氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、溴化鈉、溴化鉀、溴化鋰、碘化鉀、碘化鈉等鹼金屬鹵化物；硫酸鉀、硫酸鈉等鹼金屬硫化物；硫酸銨；氯化銨；硝酸鈉、硝酸鉀等鹼金屬硝化物；氯化鈣硫酸亞鐵、硫酸鎂、乙酸鈣、硫酸鋅、硫酸銅、氯化鋇、氯化亞鐵、氯化鐵、氯化鎂、硫酸鐵、硫酸鋁、鉀礬、鐵礬等無機鹽類的水溶液單

獨使用或混合 2 種以上者。該等之中，可適當使用氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、氯化銨、氯化鈣、氯化鎂、硫酸鎂、氯化鋇、乙酸鈣等一價或二價的無機酸之鹽的水溶液。前述凝固劑的添加方法，沒有特別限制，可使用一次性添加、分割添加、或是連續性添加。

【0061】 乳化乳膠，可藉由在將包含核心層(a-1)、中間層(a-2)、及外層(b)的 3 層結構丙烯酸系聚合物乳膠單獨使用或混合 2 種以上者、或將包含核心層(a-1)、中間層(a-2)、及外層(b)的多層結構丙烯酸系聚合物乳膠與至少一個的單層丙烯酸系聚合物乳膠混合者添加凝固劑，而使其進行凝固。

【0062】

(2) 甲基丙烯酸系樹脂(D)

甲基丙烯酸系樹脂(D)為包含 60 質量%以上之甲基丙烯酸甲酯單元的非交聯之聚合物，且重量平均分子量為 100,000 以上的樹脂。

【0063】 甲基丙烯酸系樹脂(D)為僅含有源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元而成之聚合物(以下有時將其記載為甲基丙烯酸樹脂[D0])、或含有源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元與源自其它之單體的結構單元而成之隨機共聚物(以下有時將其記載為甲基丙烯酸樹脂[D1])。

【0064】 在本發明使用的甲基丙烯酸系樹脂[D1]係包含甲基丙烯酸甲酯單元 60~99.8 質量%、及源自甲基丙烯酸甲酯以外之單體的結構單元 0.2~40 質量%。甲基丙烯酸系樹脂(D)所含之源自甲基丙烯酸甲酯以外之單體的結構單元之量，較佳為 0.3~30 質量%，更佳為 0.4~20 質量%。

【0065】甲基丙烯酸樹脂[D1]係含有源自甲基丙烯酸甲酯以外之單體的結構單元。作為甲基丙烯酸甲酯以外之單體，可舉出例如：甲基丙烯酸、丙烯酸等之(甲基)丙烯酸；甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等甲基丙烯酸甲酯以外之甲基丙烯酸烷酯；甲基丙烯酸苯酯等甲基丙烯酸芳酯；甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸降莰酯、甲基丙烯酸三環癸酯等甲基丙烯酸環烷酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等丙烯酸烷酯；丙烯酸苯酯等丙烯酸芳酯；丙烯酸環己酯、丙烯酸降莰酯等丙烯酸環烷酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯化合物；丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；丙烯腈；甲基丙烯腈；等之在一分子中僅具有一個聚合性之碳-碳雙鍵的乙烯系單體。

【0066】甲基丙烯酸系樹脂[D1]，亦可在主鏈具有環結構。該環結構，例如是藉由將甲基丙烯酸酯單體與具有環結構的單體共聚合，或者是藉由在聚合包含甲基丙烯酸酯單體的單體群之後進行環化反應，而導入至甲基丙烯酸系樹脂的主鏈。

甲基丙烯酸系樹脂可在主鏈具有的環結構，例如為：選自N-取代馬來醯亞胺結構、馬來酸酐結構、戊二醯亞胺結構、戊二酸酐結構及內酯環結構之至少 1 種。N-取代馬來醯亞胺結構為例如：環己基馬來醯亞胺結構、甲基馬來醯亞胺結構、苯基馬來醯亞胺結構、苯甲基馬來醯亞胺結構。

從樹脂組成物的耐熱性之觀點而言，該環結構，較佳為內酯環結構、環狀醯亞胺結構(例如：N-烷基取代馬來醯亞胺結構、戊二醯亞胺結構)、環狀酐結構(例如：馬來酸酐結構及戊二酸酐結構)。

【0067】 甲基丙烯酸系樹脂[D0]或[D1]的重量平均分子量為 100,000g/mol 以上，例如：105,000～2,000,000g/mol，較佳為 110,000～1,800,000g/mol。重量平均分子量，可藉由凝膠滲透層析法進行測定。利用凝膠滲透層析法之測定，可如以下進行。使用四氫呋喃作為沖提液，使用將 Tosoh 股份有限公司製之 TSKgelSuperMultiporeHZM-M 之 2 支與 SuperHZ4000 串聯連接者作為管柱。作為分析裝置，使用具備示差折射率檢測器(RI 檢測器)之 Tosoh 股份有限公司製的 HLC-8320(型號)。使試驗對象的樹脂材料，亦即，使含羥基的甲基丙烯酸系聚合物 4mg 溶解於四氫呋喃 5ml，並且以 0.1 μ m 的過濾器進行過濾，調製試驗對象溶液。將管柱烘箱的溫度設定為 40℃，以沖提液流量 0.35ml/分鐘，注入試驗對象溶液 20 μ l，測定層析圖。

【0068】 本發明的甲基丙烯酸系樹脂[D0]或[D1]，可藉由市售品、周知的合成方法而取得。作為可在本發明的甲基丙烯酸系樹脂[D0]或[D1]使用之甲基丙烯酸系樹脂之製造方法，可應用乳化聚合、溶液聚合、塊狀聚合、及懸浮聚合之自由基聚合法；以及陰離子聚合法等。從生產性及高分子量體之製造可能性的觀點而言，該等之中，較佳為乳化聚合、塊狀聚合、懸浮聚合。

【0069】

(甲基丙烯酸樹脂組成物)

本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，其特徵為：相對於丙烯酸系橡膠粒子(C)與甲基丙烯酸系樹脂(D)合計 100 質量份，該丙烯酸系橡膠粒子(C)之質量比例為 2～90 質量份的範圍。藉由

在上述範圍包含丙烯酸系橡膠粒子(C)，可得到耐衝擊性優異的成形體。

【0070】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，相對於丙烯酸系橡膠粒子(C)與甲基丙烯酸系樹脂(D)合計 100 質量份，較佳為包含 2～90 質量份的丙烯酸系橡膠粒子(C)。丙烯酸系橡膠粒子(C)的含量，更佳為 5～70 質量份，進一步更佳為 10～50 質量份。

【0071】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，可藉由混合丙烯酸系橡膠粒子(C)與甲基丙烯酸系樹脂(D)、及視必要混合其它的成分而製造或調製。作為混合方法，沒有特別限定，例如，可利用採用熔融混練之方法，其係使用：採用帶式摻合機、轉鼓混合機、亨歇爾混合機等的混合機、或開放式滾筒(open roller)、捏合機、班布里混合機、擠製機等的混練機之混合手段等。該等之混合方法，可單獨使用，或者組合 2 種以上而使用。

【0072】又，甲基丙烯酸樹脂組成物，也可為混合溶媒而成之塗布液的形態。作為構成塗布液的溶媒，只要可溶解雙方，則沒有特別限定，可例示例如：烴類(苯、甲苯等)、鹵系溶媒(二氯甲烷等)、醚類(二乙醚、四氫呋喃等)、酯類(乙酸乙酯等)、酮類(丙酮、乙基甲基酮、二異丙基酮、環己酮等)等、醇類(甲醇、乙醇、丁醇等)。該等之溶媒，可單獨使用，或者組合二種以上而使用。

【0073】溶媒之比例，只要為不損及塗布性的範圍即可，相對於甲基丙烯酸樹脂組成物之固體成分 1 質量份，可為溶媒 1～100 質量份，較佳為 2～50 質量份，更佳為 3～30 質量份左

右。

【0074】在本發明之較佳的1種實施形態中，成形體為光學構件。本發明的成形體(或光學構件)，因應光學用的樹脂組成物之形態(樹脂丸粒、塗布液等)，可藉由利用周知的成形方法，將前述樹脂組成物成形而得到，例如：射出成形法、射出壓縮成形法、擠製成形法(例如：T型模法、充氣法等)、輪壓法、熱成形法(特別是熱加壓法)、轉移成形法、吹塑成形法、澆鑄成形法等。

【0075】本發明的成形體為薄膜狀(或薄片狀)的情況，可為未延伸薄膜，但也可為經延伸(或延伸處理)的薄膜。薄膜狀成形體，也可形成光學薄膜或薄片。延伸，可為單軸延伸(例如：縱延伸或橫延伸)或雙軸延伸(例如：等延伸或偏延伸)之任一者。延伸倍率，例如：可在單軸延伸及雙軸延伸中，朝各方向(或一方向)各自為1.1~10倍左右，較佳為1.2~5倍，更佳為1.3~3倍左右。本發明即使實施延伸處理，也可達成彈性係數之提升。薄膜膜厚，可為例如：1~1000 μm ，較佳為3~800 μm ，更佳為5~500 μm 左右。

【0076】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，為了提高保存、運輸、或成形時之便利性，可作成丸粒等形態。

【0077】本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，可藉由周知的成形方法成為成形體(包含本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物之成形體)。作為成形方法，可舉出例如：T型模法(積層法、共擠製法等)、充氣法(共擠製法等)、壓縮成形法、吹塑成形法、輪壓成形法、真空成形法、射出成形法(嵌入法、二色法、加壓法、抽芯(core-back)法、夾層法等)等熔融成形法以及溶液澆鑄法

等。

【0078】本發明包含使用本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物之成形體。

【0079】作為使用本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物之成形體的用途，可舉出例如：廣告塔、立式看板、側式看板、橫式看板、屋頂看板等看板零件；展示櫃、分隔板、商店顯示器等顯示器零件；螢光燈罩、氣氛燈罩、燈罩、發光頂板、發光牆、枝形吊燈等照明零件；墜飾、鏡子等室內零件；門、圓頂、安全窗玻璃、隔間板、階梯壁板、陽台壁板、休閒用建築物的屋頂、樹脂窗框、廚房門、門表層等建築用零件；航空器擋風玻璃、駕駛員用遮陽板、摩托車、汽艇擋風玻璃、巴士用遮光板、汽車用側遮陽板、後遮陽板、頭翼(head wing)、頭燈罩等運輸機關聯零件；視聽用面板、音響防塵罩、電視保護遮罩、自動販賣機用顯示器罩等電子設備零件；育嬰箱、X 光零件等醫療設備零件；機械罩、儀器罩、實驗裝置、尺、刻度盤、觀察窗等設備關聯零件；顯示器裝置的面光用導光板及薄膜、背光用導光板及薄膜、液晶保護板、菲涅耳透鏡、柱狀透鏡(lenticular lens)、各種顯示器的前面板、擴散板、反射材等光學關聯零件；交通號誌、指南板、曲面鏡、隔音牆等交通關聯零件；汽車內裝用表面材、行動電話的表面材、標記薄膜等薄膜構件；洗衣機的頂蓋材或控制面板、電鍋的頂面板等家電製品用構件；除此以外，可舉出溫室、大型水槽、水族箱、錶面板、浴缸、衛生設備、桌墊、遊戲零件、玩具、熔接時之顏面保護用遮罩等。

[實施例]

【0080】以下藉由實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明沒有限定於下述實施例。

【0081】

(彎曲彈性係數)

使用鏈鋸機，切削 3mm 板，製作 80mm×10mm×3mm 的試驗片，並依據 JIS-K7171，以溫度 23℃、相對濕度 47% 的條件測定彎曲彈性係數。進行 5 次測定，並將平均值作為彎曲彈性係數。

(夏比衝擊強度)

使用鏈鋸機，切削 3mm 板，製作 80mm×10mm×3mm(無 V 形凹槽)的試驗片，並依據 JIS-K7111，以溫度 23℃、相對濕度 47% 的條件測定衝擊強度。進行 10 次測定，並將平均值作為夏比衝擊強度。

(丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW))

採取聚合後的乳液，使用堀場製作所公司製雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置 LA-910，藉由光散射法求出其平均粒徑。

(丙烯酸系橡膠粒子(C)之在二氯甲烷中的分散粒徑(DM))

使用振盪機，將丙烯酸系橡膠粒子之凝聚粉體在室溫下攪拌一晚，使其以 5% 的濃度分散至二氯甲烷中，並滴加至二氯甲烷 10mL 中，在散射強度成為 70~90% 之時間點，使用堀場製作所公司製雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置 LA-300，以光散射法(體積換算)測定粒徑。作為粒徑，採用中徑。

【0082】

(凝膠含量)

將本發明的丙烯酸系橡膠粒子(C)2g 加入至丙酮 50mL，在

常溫攪拌 24 小時，並將得到的溶液總量，使用離心分離機，以轉速 20000rpm、溫度 0°C、180 分鐘的條件，進行離心分離，分取上清液與沉澱物，且使其各自於 50°C、真空下乾燥 8 小時，而得到丙酮可溶分(自上清液使丙酮蒸發而得的殘渣)及丙酮不溶分(沉澱物)，算出丙酮不溶分在丙酮可溶分與不溶分相加的重量中所佔之比例，作為凝膠含量。

【0083】實施例中的縮寫係如下述。

MMA	: 甲基丙烯酸甲酯
MA	: 丙烯酸甲酯
MAA	: 甲基丙烯酸
BA	: 丙烯酸正丁酯
BzA	: 丙烯酸苯甲酯
ALMA	: 丙烯酸烯丙酯
1,3-BD	: 1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯
nOM	: 正辛基硫醇
α MSt	: α -甲基苯乙烯

【0084】

[實施例 1]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-1)之製造]

在具備攪拌機、溫度計、氮氣導入部、單體導入管及回流冷卻器的反應器內，添加去離子水 900 質量份、烷基二苯基醚磺酸鈉 50% 水溶液(乳化劑)6 質量份及碳酸鈉 0.3 質量份，將容器內以氮氣充分地取代成為實質上沒有氧的狀態後，將內溫設定為 80°C。在此投入過硫酸鉀 3% 水溶液 4.0 質量份，攪拌 5 分鐘後，花費 20 分鐘連續地滴加供給包含 MMA56.4 質量份、

MA3.6 質量份及 ALMA0.1 質量份的單體混合物 60.1 質量份，滴加結束後，進一步進行聚合反應 30 分鐘，使聚合轉化率成為 98% 以上。

【0085】接著，在同反應器內，投入過硫酸鉀 3% 水溶液 10.0 質量份，攪拌 5 分鐘後，花費 80 分鐘連續地滴加供給包含 BA246.6 質量份、苯乙烯 53.4 質量份及 ALMA12.0 質量份的單體混合物 312 質量份。滴加結束後，進一步進行聚合反應 60 分鐘，使聚合轉化率成為 98% 以上。

【0086】接著，在同反應器內，投入過硫酸鉀 3% 水溶液 6.0 質量份，攪拌 5 分鐘後，花費 60 分鐘連續地滴加供給包含 MMA 225.6 質量份、MA 14.4 質量份及 nOM0.7 質量份的單體混合物 240.7 質量份，滴加結束後，進一步進行聚合反應 60 分鐘，使聚合轉化率成為 98% 以上，得到包含平均粒徑(DW)為 $0.1\mu\text{m}$ 之丙烯酸系橡膠粒子(C-1)的乳液。以氣相層析確認聚合物中之殘留單體量為 0.5% 以下。接著，在 -30°C 花費 4 小時使包含丙烯酸系橡膠粒子(C-1)的乳液結凍。在結凍的乳液之 2 倍量的 80°C 溫水投入結凍乳液，進行溶解成為漿體後，在 80°C 保持 20 分鐘後，進行脫水，並於 70°C 進行乾燥，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-1)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0087】

[實施例 2]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-2)之製造]

將烷基二苯基醚磺酸鈉 50% 水溶液的添加量定為 1.2 質量

份，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-2)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0088】

[實施例 3]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-3)之製造]

將烷基二苯基醚磺酸鈉 50% 水溶液的添加量定為 12.6 質量份，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-3)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0089】

[實施例 4]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-4)之製造]

將乳化劑定為烷基醚羧酸鈉，且將添加量定為 0.16 質量份，並將單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-4)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0090】

[實施例 5]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-5)之製造]

將乳化劑定為烷基醚羧酸鈉，且將添加量定為 0.16 質量

份，並將單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-5)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0091】

[實施例 6]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-6)之製造]

將乳化劑定為烷基醚羧酸鈉，且將添加量定為 0.16 質量份，並將單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-6)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0092】

[實施例 7]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-7)之製造]

將烷基二苯基醚磺酸鈉 50% 水溶液的添加量定為 0.18 質量份，將層構成及單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地聚合，接著，將第 4 層按照表 1 的組成進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-7)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0093】

[比較例 1]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-8)之製造]

將單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-8)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0094】

[比較例 2]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-9)之製造]

將層構成及單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地聚合，接著，將第 4 層按照表 1 的組成進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-9)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0095】

[比較例 3]

[丙烯酸系橡膠粒子(C-10)之製造]

將乳化劑定為烷基醚羧酸鈉，且將添加量定為 0.16 質量份，並將單體組成如表 1 進行變更，除此以外係與實施例 1 同樣地進行聚合及取出，得到丙烯酸系橡膠粒子(C-10)的凝聚粉體。針對得到的凝聚粉體，測定凝膠含量(丙酮不溶分)、最外層重量平均分子量 M_w 、二氯甲烷中的分散粒徑(DM)，計算 DM/DW。將結果示於表 2。

【0096】[表 1]

水/單體比		1.5	2	2	1	1	1	2.5	1
水	質量份	900	900	900	900	900	900	900	900
單體	質量份	600	450	450	900	900	900	360	900
		C-1	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
第 1 層									
MMA	質量份	56.4	67.5	148.1	296.1	42.3		1.1	296.1
MA	質量份	3.6		9.5	18.9	2.7			18.9
BA	質量份		22.5				371.3	16.9	
BzA	質量份		22.5						
苯乙烯	質量份						78.8		
1,3-BD	質量份							0.8	
ALMA	質量份	0.1	0.2	0.3	0.6	0.1	2.7	0.1	0.6
第 2 層									
MMA	質量份					42.3	9.0	5.4	
MA	質量份					2.7			
BA	質量份	246.6	146.3	166.5	332.9		142.2	81.0	332.9
BzA	質量份		78.8						
苯乙烯	質量份	53.4		36.0	72.1		28.8		72.1
1,3-BD	質量份							3.6	
ALMA	質量份	12.0	4.5	8.1	12.2	0.1	1.4	0.9	8.1
第 3 層									
MMA	質量份	225.6	101.3	81.0	169.2		256.5	21.6	169.2
MA	質量份	14.4			10.8		13.5		10.7
BA	質量份					369.9		14.4	
MAA	質量份		11.3	4.5					
苯乙烯	質量份					80.1			
nOM	質量份	0.7	0.2	0.2	1.3		2.7		0.4
ALMA	質量份					18.0		0.3	
第 4 層									
MMA	質量份					360.0		202.0	
MA	質量份							17.6	
BA	質量份								
nOM	質量份					0.7		0.7	

【0097】[表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
在水中的粒徑 DW	μm	0.1	0.14	0.08	0.2	0.23	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2
二氯甲烷中的粒徑 DM	μm	0.15	0.16	0.12	0.41	0.50	1.02	0.5	0.15	0.15	80
DM/DW	-	1.50	1.14	1.50	2.05	2.17	5.10	1.67	1.50	1.50	400.00
凝膠含量	質量%	83	85	85	85	95	95	95	73	60	95
最外層重量平均分子量 Mw	g/mol	6 萬	8 萬	8 萬	6 萬	6 萬	4 萬	9 萬	2 萬	7 萬	7 萬

【0098】作為甲基丙烯酸系樹脂[D]係準備以下的聚合物。

- ・ 聚合物 [D-1]：MMA94.0 質量 %、MA6.0 質量 %、
Mw=110,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-2]：MMA100.0 質量 %、Mw=110,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-3]：MMA90.0 質量 %、MAA5.0 質量 %、苯乙烯(St)5.0 質量 %、Mw=120,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-4]：MMA90.0 質量 %、MAA5.0 質量 %、 α MSt5.0 質量 %、Mw=120,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-5]：MMA90.0 質量 %、MAA10.0 質量 %、
Mw=120,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-6]：MMA80.0 質量 %、 α MSt20.0 質量 %、
Mw=120,000、藉由懸浮聚合製作
- ・ 聚合物 [D-7]：MMA94.0 質量 %、MA6.0 質量 %、
Mw=80,000、藉由塊狀聚合製作

將聚合物 [D-1]～[D-7] 的單體組成與重量平均分子量示於表 3。

【0099】[表 3]

		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7
MMA	質量%	94	100	90	90	90	80	94
MA	質量%	6						6
MAA	質量%			5	5	10		
St	質量%			5				
α MSt	質量%				5		20	
重量平均分子量 Mw	g/mol	11 萬	11 萬	12 萬	12 萬	12 萬	12 萬	8 萬

【0100】

[實施例 1-2]

將丙烯酸系橡膠粒子(C-1)25 質量份、及甲基丙烯酸系樹脂(D-1)75 質量份，使用雙軸混練擠製機(TEX-44 α 、L/D=40、日本製鋼所公司製)，以缸筒溫度 230℃、螺桿轉速 200rpm 進行混練擠製，得到丸粒狀甲基丙烯酸樹脂組成物。

【0101】將丸粒狀甲基丙烯酸樹脂組成物，以 230℃進行熱加壓成形，製造規定大小的平板(加壓板)，測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0102】

[實施例 2-2]

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-2)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0103】

[實施例 3-2]

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-3)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0104】**[實施例 4-2]**

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-4)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0105】**[實施例 5-2]**

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-5)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0106】**[實施例 6-2]**

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-6)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0107】**[實施例 7-2]**

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-7)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0108】**[比較例 1-2]**

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-8)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0109】

[比較例 2-2]

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-9)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0110】

[比較例 3-2]

將丙烯酸系橡膠粒子的種類變更為(C-10)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 4。

【0111】 [表 4]

			實施例 1-2	實施例 2-2	實施例 3-2	實施例 4-2	實施例 5-2	實施例 6-2	實施例 7-2	比較例 1-2	比較例 2-2	比較例 3-2
甲基丙烯酸系樹脂 (D)	D-1	質量份	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
丙烯酸系橡膠粒子 (C)	C-1	質量份	25									
	C-2	質量份		25								
	C-3	質量份			25							
	C-4	質量份				25						
	C-5	質量份					25					
	C-6	質量份						25				
	C-7	質量份							25			
	C-8	質量份								25		
	C-9	質量份									25	
	C-10	質量份										25
彎曲彈性係數		MPa	2300	2300	2300	2300	2200	2000	2700	2300	2300	2300
夏比衝擊強度		KJ/m ²	28	27	27	30	33	30	32	20	14	15

【0112】

[實施例 1-3]

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-2)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0113】**[實施例 1-4]**

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-3)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0114】**[實施例 1-5]**

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-4)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0115】**[實施例 1-6]**

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-5)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0116】**[實施例 1-7]**

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-6)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0117】**[比較例 4]**

將甲基丙烯酸系樹脂的種類變更為(D-7)，除此以外係與實施例 1-2 同樣地製作加壓板，並測定夏比衝擊強度及彎曲彈性係數。將此等之結果示於表 5。

【0118】[表 5]

			實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5	實施例 1-6	實施例 1-7	比較例 4
甲基丙烯酸系樹脂 (D)	D-1	質量份						
	D-2	質量份	75					
	D-3	質量份		75				
	D-4	質量份			75			
	D-5	質量份				75		
	D-6	質量份					75	
	D-7	質量份						75
丙烯酸系橡膠粒子 (C)	C-1	質量份	25	25	25	25	25	25
彎曲彈性係數		MPa	2300	2300	2300	2300	2300	2000
夏比衝擊強度		KJ/m ²	24	28	28	26	25	14

【0119】如表 4 及 5 所記載，就使用重量平均分子量超過 10 萬的甲基丙烯酸系樹脂(D-1～D-6)、及凝膠含量高之 C-1～C-7 的丙烯酸系橡膠粒子(C)之實施例 1-2～1-7、2-2、3-2、4-2、5-2、6-2、7-2 而言，與比較例 1-2、2-2、3-2、4 相比，耐衝擊性係有所改善。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種丙烯酸系橡膠粒子，其係至少具有外層(b)、中間層(a-2)及核心層(a-1)之 3 層以上的多層結構之丙烯酸系橡膠粒子(C)，

該外層(b)含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 70 質量%以上與選自由芳香族乙烯單體單元、不飽和羧酸系單體單元及丙烯酸甲酯單元所組成之群組之至少一種可共聚合之其它的單體單元 0~30 質量%而成之非交聯的硬質聚合物，

該中間層(a-2)含有包含烷基之碳數為 1~8 的丙烯酸烷酯單元 60~99.8 質量%與含甲基丙烯酸烯丙酯及/或丙烯酸烯丙酯之共聚合性的交聯性單體單元 0.2~10 質量%與選自由芳香族乙烯單體單元、不飽和羧酸系單體單元及丙烯酸苯甲酯單元所組成之群組之至少一種可共聚合之其它的單體單元 0~29.8 質量%而成之彈性共聚物，

該核心層(a-1)含有包含甲基丙烯酸甲酯單元 40~98.99 質量%與烷基之碳數為 1~8 的丙烯酸烷酯單元 1~59.99 質量%與含甲基丙烯酸烯丙酯及/或丙烯酸烯丙酯之共聚合性的交聯性單體單元 0.01~1 質量%與選自由芳香族乙烯單體單元、不飽和羧酸系單體單元及丙烯酸苯甲酯單元所組成之群組之至少一種可共聚合之其它的單體單元 0~10 質量%而成之交聯聚合物，其中

多層結構之丙烯酸系橡膠粒子(C)之各層的質量比為外層(b)15~57 質量%、中間層(a-2)40~60 質量%、核

心層(a-1)3~40 質量%，

外層(b)之該硬質聚合物的重量平均分子量為30,000 以上 90,000 以下，

構成丙烯酸系橡膠粒子(C)之外層(b)的硬質聚合物之一部分與內接的彈性共聚物進行共價鍵結，

丙烯酸系橡膠粒子(C)的凝膠含量大於 75 質量%，

丙烯酸系橡膠粒子(C)之在水中的粒徑(DW)為 50~350nm，

使丙烯酸系橡膠粒子(C)之凝聚粉體分散於二氯甲烷中的分散粒徑(DM)小於該在水中的粒徑(DW)之 10 倍。

【請求項 2】如請求項 1 之丙烯酸系橡膠粒子，其中使用於丙烯酸系橡膠粒子(C)之彈性共聚物的丙烯酸烷酯單元為丙烯酸正丁酯單元。

【請求項 3】一種凝聚粉體，其係包含如請求項 1 之丙烯酸系橡膠粒子，且重量平均粒徑為 100~1000 μ m。

【請求項 4】一種甲基丙烯酸樹脂組成物，其係含有如請求項 1 或 2 之丙烯酸系橡膠粒子(C)或如請求項 3 之凝聚粉體與包含甲基丙烯酸甲酯單元 60 質量%以上之非交聯的甲基丙烯酸系樹脂(D)之甲基丙烯酸樹脂組成物，該甲基丙烯酸系樹脂(D)的重量平均分子量為 100,000 以上。

【請求項 5】如請求項 4 之甲基丙烯酸樹脂組成物，其中相對於丙烯酸系橡膠粒子(C)與甲基丙烯酸系樹脂(D)合計 100 質量份，該丙烯酸系橡膠粒子(C)的質量比例為 2~90 質量份的範圍。

【請求項 6】一種成形體，其係包含如請求項 4 或 5 之
甲基丙烯酸樹脂組成物。