

I302924

申請日期: 91-7-9

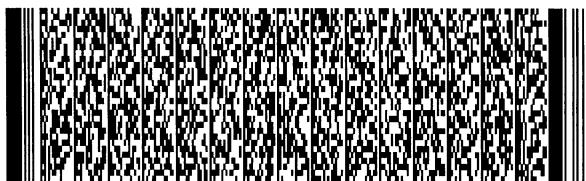
案號: 091/15150

類別: 608L 27/06

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	加工性改良劑及含有此改良劑之氯乙烯系樹脂組成物
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 佐藤充毅 2. 砂川武宣 3. 角倉護
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣神戶市垂水區鹽屋町6丁目31-17三青莊 2. 日本國大阪府豐中市寺內2丁目2-6-133號 3. 日本國兵庫縣姫路市網干區濱田1004-33
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 鐘淵化學工業股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. KANEKA CORPORATION(鐘淵化学工業株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市北區中之島三丁目2番4號
	代表人 姓名 (中文)	1. 武田正利
	代表人 姓名 (英文)	1. Masatoshi Takeda



本案已向

國(地區)申請專利
日本 JP

申請日期
2001/07/10

案號
2001-209638

主張優先權
有

有關微生物已寄存於

寄存日期
寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

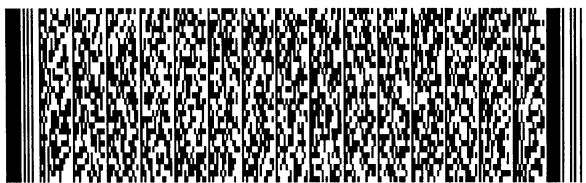
發明所屬之技術領域：

本發明係有關於一種高分子加工性改良劑及含有此改良劑之氯乙烯系樹脂組成物。

先前技術：

氯乙烯樹脂雖可發揮其特性而廣泛使用於成型材料等，但卻有著熱分解溫度接近加工溫度、缺乏流動性等各種有關加工上的問題。用以克服這些問題的很多技術係習知者。該要點係將其他單體與氯乙烯共聚合；或是將可塑劑、其他如樹脂之類物質混合於氯乙烯樹脂中的方法等。然而，有關依舊維持氯乙烯樹脂固有的優異之物理的、化學的性質等加工上的問題，這些方法仍有無法解決此問題的缺點。例如，添加可塑劑於氯乙烯樹脂的情形、或者將其他單體與氯乙烯共聚合的情形，所得到的成型品之機械強度不佳。並且，多數將其他如樹脂之類物質混合於氯乙烯樹脂中的方法，雖可降低樹脂的熔融黏度，改善外觀上的加工性，但由於其他如樹脂之類物質與氯乙烯樹脂之間的相容性不良，因凝膠化不足，故所得到的成型品之機械性質及透明性不佳。

另一方面，為達到於氯乙烯樹脂成型加工時促進凝膠化，同時改善成型品的外觀之目的，因而提出以甲基丙烯酸甲酯作為主成分之共聚物，將此共聚物作為加工性改良劑而調配於氯乙烯樹脂的方法。若依此方法實施，則可得到凝膠化程度高的氯乙烯樹脂成型品，而依舊維持該成型



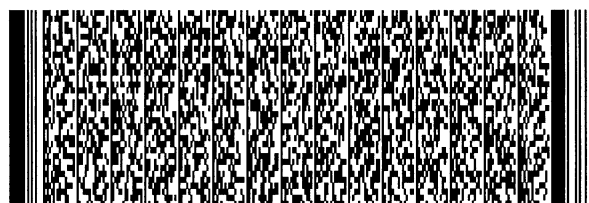
五、發明說明 (2)

品之機械性質及透明性，並改良加工性。甚且，藉由成型品在高溫的斷裂伸長方面有所改善，不僅可施行深拉成型，而且也可適用真空成型和異型擠出。藉由將這些習知的加工性改良劑調配於氯乙烯系樹脂組成物，於利用壓延成型等施予成型為膜片狀時，能夠減少氣斑。然而，同時也有在膜片表面產生流痕、成型品的商品價值下跌之缺點。

近年來，由於伴隨著成型技術和調配技術的提昇，同時膜片的品質變得更為良好，而為了膜片表面所產生的流痕問題受到重視，於是對於減少流痕的技術開發之要求逐漸昇高起來。作為習知的加工性改良劑的缺點，例如可舉出流痕的產生。可一方面抑制此種流痕的產生；一方面促進氯乙烯之凝膠化、減少氣斑之加工性改良劑，在產業上是非常有用的。

作為不致降低成型品的機械特性和透明性而促進氯乙烯樹脂在成型加工時的凝膠化、並改善流動性或二次成型性的方法，以甲基丙烯酸甲酯為主成分的丙烯酸系高分子加工性改良劑，有幾項申請案被提出來。

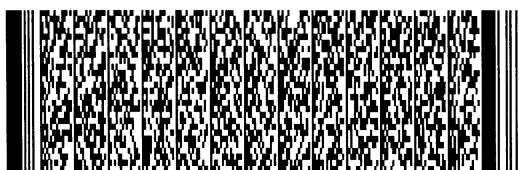
例如，特公昭52-1745號公報所揭露的加工性改良劑係，(1)由55~90重量%的甲基丙烯酸甲酯、10~45重量%的丙烯酸酯以及0~20重量%的可共聚合的其他單體所形成的共聚物成分(A)，由此共聚物成分(A)51~99重量%、與聚甲基丙烯酸甲酯成分(B)1~49重量%所構成。對(A)的單體成分進行聚合後，添加(B)的單體成分於該聚



五、發明說明 (3)

合系內，並施行聚合；或對 (B) 的單體成分進行聚合後，將 (A) 的單體成分於該聚合系內施行聚合所得到的二階段聚合物；或是 (2) 由 55~90 重量% 的甲基丙烯酸甲酯、10~45 重量% 的丙烯酸酯以及 0~20 重量% 的可共聚合的其他單體所形成的共聚物成分 (A)，由此共聚物成分 (A) 51~99 重量%、與聚甲基丙烯酸甲酯成分 (B) 1~49 重量% 所構成。將 (A) 與 (B) 個別施予乳化聚合後，在乳膠狀態下進行摻混後，施行凝固，所得到的聚合物混合物係一種不僅對硬質氯乙烯、甚至對軟質氯乙烯也顯現出優異的分散性之加工性改良劑。

同樣地，特公昭 53-2898 號公報所揭露的加工性改良劑係，(1) 由 55~90 重量% 的甲基丙烯酸甲酯、10~45 重量% 的丙烯酸酯以及 0~20 重量% 的可共聚合的其他單體所形成的共聚物成分 (A)，由此共聚物成分 (A) 51~99 重量%、與 90 重量% 以上的甲基丙烯酸甲酯及 10 重量% 以下的可共聚合的其他單體 (B) 1~49 重量% 所構成。對 (A) 的單體成分進行聚合後，添加 (B) 的單體成分於該聚合系內，並施行聚合；或對 (B) 的單體成分進行聚合後，將 (A) 的單體成分於該聚合系內施行聚合所得到的二階段聚合物；或是 (2) 由 55~90 重量% 的甲基丙烯酸甲酯、10~45 重量% 的丙烯酸酯以及 0~20 重量% 的可共聚合的其他單體所形成的共聚物成分 (A)，由此共聚物成分 (A) 51~99 重量%、與 90 重量% 以上的甲基丙烯酸甲酯及 10 重量% 以下的可共聚合的其他單體 (B) 1~49 重量% 所構成。將 (A) 與 (B) 個



五、發明說明 (4)

別施予乳化聚合後，在乳膠狀態下進行摻混後，施行凝固，所得到的聚合物混合物係一種不僅對硬質氯乙烯、甚至對軟質氯乙烯也顯現出優異的分散性之加工性改良劑。

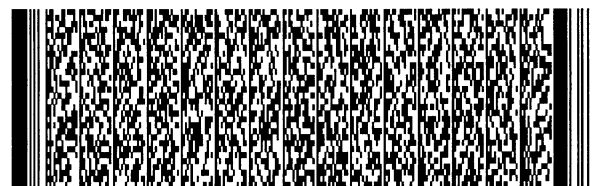
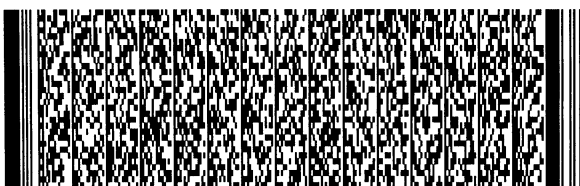
前述公報所述的樹脂組成物係，未降低氯乙烯樹脂所具有的特性而促進氯乙烯樹脂的凝膠化之加工性優異的樹脂組成物，所得到的成型品雖在表面狀態、透明性以及二次加工性方面相當優異，可防止氣斑的產生，但在壓延成型加工時，於壓延膜片表面會產生流痕，同時也有成型品的商品價值下跌之缺點。

本發明係有關於一種能夠防止在成型時產生氣斑、同時抑制流痕之加工性改良劑以及氯乙烯系樹脂組成物，而與上述這些技術有所不同。

發明內容：

對於解決將氯乙烯系樹脂施予成型為膜片狀之際產生流痕的問題，且有效減少氣斑之加工性改良劑，經精心研究的結果發現，一種特定的共聚物混合物在解決這些問題方面可發揮特殊的效果。甚且發現，藉由將該共聚物混合物作為加工性改良劑以特定量調配於氯乙烯系樹脂，隨著在膜片成型上獲致氣斑減少的加工性改良效果，同時能夠大幅抑制流痕的產生，而完成本發明。

亦即，本發明係有關於一種氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，此係(A)由甲基丙烯酸甲酯50~99重量%、芳香族乙烯基化合物1~50重量%、以及可與這些共聚合的其他單



五、發明說明 (5)

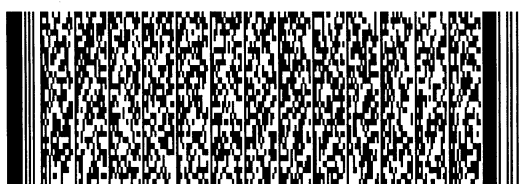
體0~30重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物，且溶解此共聚物0.4g於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~1.8之共聚物70~99重量分；以及(B)由甲基丙烯酸甲酯0~60重量%、除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯40~100重量%及/或丙烯酸酯40~99重量%、以及可與這些酯類共聚合的其他單體0~50重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物1~30重量分〔(A)與(B)合計100重量分〕，含有由這些共聚物所形成的共聚物組成物之氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，將該共聚物組成物0.4g溶解於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~2.0。

將前述共聚物組成物0.4g溶解於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.4~1.5較佳。

並且，本發明係有關於一種氯乙烯系樹脂組成物，此係由氯乙烯系樹脂100重量分與前述氯乙烯系樹脂用加工性改良劑0.1~20重量分所構成。

實施方式：

本發明的加工性改良劑係，由甲基丙烯酸甲酯50~99重量%、芳香族乙烯基化合物1~50重量%、以及可與這些共聚合的其他單體0~30重量%所構成的單體混合物，藉由對此單體混合物進行聚合而得到共聚物，且溶解此共聚物0.4g於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~1.8之共聚物(A)70~99重量分；以及由甲基丙烯酸甲酯0~60重量



五、發明說明 (6)

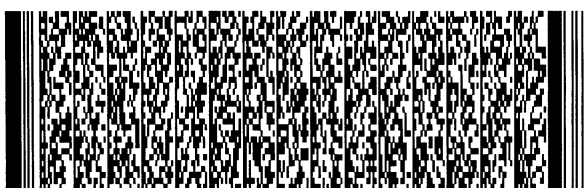
%、除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯40~100重量%及/或丙烯酸酯40~99重量%、以及可與這些酯類共聚合的其他單體0~50重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物(B)1~30重量分〔(A)與(B)合計100重量分〕，由這些共聚物所形成的共聚物混合物，且將該共聚物混合物0.4g溶解於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~2.0之共聚物混合物。

本發明的特徵在於：一方面未損及如前述氯乙烯樹脂所具有的優異物理的、化學的特性而在熔融加工時促進凝膠化、保持著在膜片成型時氣斑減少的原來加工性改良劑所擁有的特性，一方面解決流痕的產生問題，由這些觀點可發現，特定的共聚物混合物在解決此問題上可發揮特殊的效果這一點。

本發明所使用的共聚物(A)中的甲基丙烯酸甲酯的比例係50~99重量%、而70~95重量%較佳、75~90重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，並有損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性之傾向。

共聚物(A)中的芳香族乙烯基化合物的比例係1~50%、而5~30%較佳、10~25%更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，並有損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性之傾向。

作為芳香族乙烯基化合物，可舉出：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯乙烯、以及環上取代苯乙

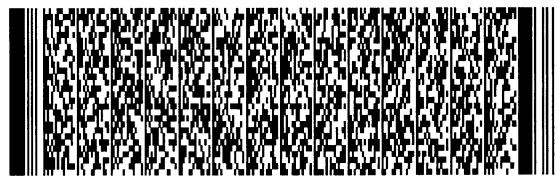
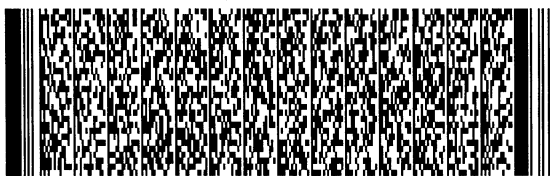


五、發明說明 (7)

烯等，這些化合物可單獨或組合2種以上來使用。這些化合物之中，由工業上取得容易的觀點看來，苯乙烯為特佳。

本發明所使用的共聚物(A)中之可共聚合的其他單體的比例係0~30重量%、而0~20重量%較佳、0~10重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，並有損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性之傾向。

作為共聚物(A)中之可共聚合的其他單體，例如，可舉出：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂醯酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸環己酯等的碳數由1至18的具有烷基之甲基丙烯酸酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂醯酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸環己酯等的碳數由1至18的具有烷基之丙烯酸酯；丙烯腈、甲基丙烯腈等的不飽和腈；縮水甘油甲基丙烯酸酯等的含環氧基之甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸-4-羥丁酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥乙酯等的含羥基之甲基丙烯酸酯；二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙酯等的多官能性單體。特別是，以調配於氯乙烯樹脂時的凝膠化促進效果之觀點看來，係縮水甘油甲基丙烯酸酯較佳。這些單體可單獨或合併2種以上來使用。



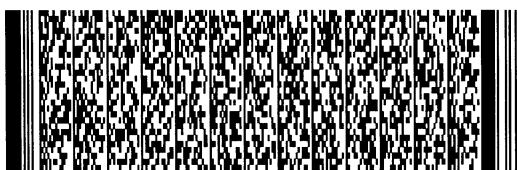
五、發明說明 (8)

本發明所使用的共聚物 (B) 中的甲基丙烯酸甲酯的比例係0~60重量%、而5~50重量%較佳、10~40重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，並會損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性。

本發明所使用的共聚物 (B) 中的除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯的比例係40~100重量%、而50~95重量%較佳、60~90重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，在膜片上殘留著未凝膠化物，並會損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性。

作為除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯係，例如，碳數由2至18的具有烷基者，可舉出：甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂醯酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸環己酯等。特別是，甲基丙烯酸丁酯為特佳。這些酯可單獨或合併2種以上來使用。本發明所使用的共聚物 (B) 中的丙烯酸酯的比例係40~90重量%、而50~95重量%較佳、60~90重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，在膜片上殘留著未凝膠化物，而有損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性之傾向。

作為丙烯酸酯係，例如，碳數由1至18的具有烷基



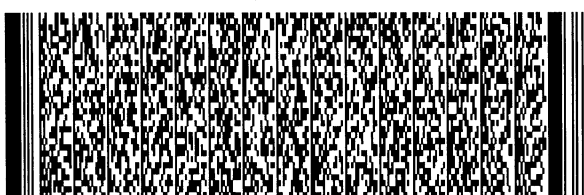
五、發明說明 (9)

者，可舉出：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂醯酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸苻酯、丙烯酸環己酯等。特別是，由工業上容易利用之觀點看來，丙烯酸丁酯為特佳。這些酯可單獨或合併2種以上來使用。除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯以及丙烯酸酯係可使用其中任1項或合併2項來使用。

本發明所使用的共聚物(B)中之可共聚合的其他單體的比例係0~50重量%、而0~40重量%較佳、0~30重量%則更佳。若超出此範圍，則無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果，在膜片上殘留著未凝膠化物，而有損及氯乙烯系樹脂原來就具有的透明性之傾向。

作為共聚物(B)中之可共聚合的其他單體，例如，可舉出：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基苯乙烯、以及環上取代苯乙烯等的芳香族乙烯基化合物；丙烯腈、甲基丙烯腈等的不飽和腈；縮水甘油甲基丙烯酸酯等的含環氧基之甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸-4-羥丁酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥乙酯等的含羥基之甲基丙烯酸酯；二乙烯基苯、甲基丙烯酸烯丙酯等的多官能性單體。可共聚合的其他單體係，有關本發明的加工性改良劑特性之氣斑與流痕，在不致發生實用問題的程度上使用1種以上。特別是，由不增加在膜片上所殘留的未凝膠化物之觀點看來，苯乙烯為較佳。

本發明的共聚物(A)的比黏度(將0.4g的共聚物(A)溶解於100ml的甲苯中，於30℃測定)係0.3~1.8、而0.



五、發明說明 (10)

4~1.5 較佳、0.5~1.5 更佳。

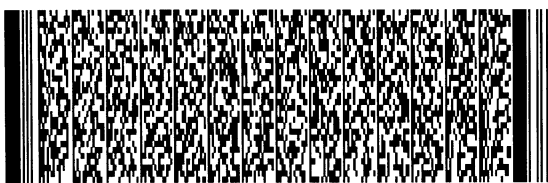
共聚物 (A) 的比黏度若小於 0.3，則係本發明的特徵之膜片成型時的氣斑改良效果不足，同時氯乙烯系樹脂的凝膠化促進能力有降低的趨勢。另一方面，比黏度若超過 1.8，則在實用上會達到成為問題的程度之流痕有產生的傾向。

本發明的共聚物混合物的比黏度 (將 0.4g 的共聚物溶解於 100ml 的甲苯中，於 30℃ 測定) 係 0.3~2.0、而 0.4~1.5 較佳、0.5~1.2 更佳。

共聚物混合物的比黏度若小於 0.3，則係本發明的特徵之膜片成型時的氣斑改良效果不足，同時氯乙烯系樹脂的凝膠化促進能力有降低的趨勢。另一方面，比黏度若超過 2.0，則在實用上會達到成為問題的程度之流痕有產生的傾向。

比黏度可藉由聚合條件來調整。例如，藉由減少聚合引發劑的量、同時降低聚合溫度，可提高比黏度。反之，增加聚合引發劑的量、同時升高聚合溫度，則可降低比黏度。可對共聚物 (A) 與共聚物 (B) 分別加以聚合而得到，也可對共聚物 (A) 進行聚合，在該共聚物 (A) 的存在下，添加共聚物 (B) 的單體混合物來進行聚合。後者較為簡便，並在加工性改良效果方面相當優異。

於本發明所使用的共聚物組成物 (100 重量分) 之共聚物 (A) 的含量係 70~99 重量分、而 75~95 重量分較佳、80~90 重量分更佳。此共聚物 (A) 的比例若小於 70 重量



五、發明說明 (11)

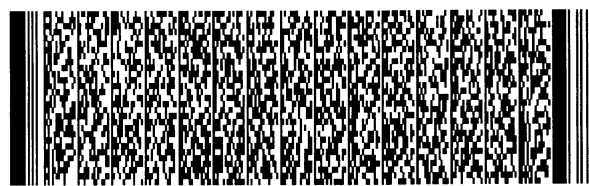
分，則有無法充分獲得調配於氯乙烯系樹脂時的凝膠化促進效果之傾向；若超過99重量分，則有在膜片上殘留著未凝膠化物的傾向。

本發明所使用的加工性改良劑能夠於乳化劑、鏈轉移劑、以及聚合引發劑等的存在下，將單體混合物施予乳化聚合而得到。

作為前述乳化劑，可使用習知的乳化劑，例如，可使用：脂肪酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、烷基磷酸酯鹽、磺基琥珀酸二酯鹽等的陰離子性界面活性劑；或聚環氧乙烷烷基醚、聚環氧乙烷脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯等的非離子性界面活性劑；再就是烷基胺鹽等的陽離子性界面活性劑。

作為前述聚合引發劑，可使用水溶性或油溶性的聚合引發劑、氧化還原系的聚合引發劑，例如，可單獨使用一般的過硫酸鹽等的無機引發劑、或有機過氧化物、偶氮化合物等；或可將這些化合物與亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、硫代硫酸鹽、亞金屬鹽、甲醛化次硫酸鈉等加以組合作為氧化還原系聚合引發劑來使用。作為特佳的引發劑係：過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等。作為較佳的有機過氧化物係：第三丁基過氧化氫、過氧化氫異丙苯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯等。

作為前述鏈轉移劑，可使用習知者，例如主鏈的碳數為4~12的烷基硫醇較佳。具體而言，可舉出：正辛硫醇、第三辛硫醇、第三-十二烷硫醇等。



五、發明說明 (12)

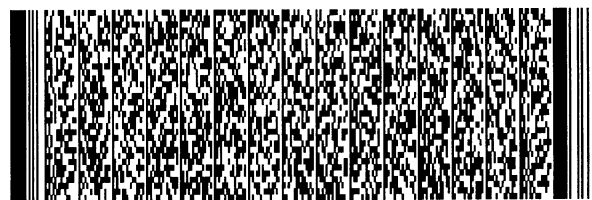
於本發明的氯乙烯系樹脂組成物所使用的氯乙烯系樹脂並無特別限定，可使用一直以來所使用的氯乙烯系樹脂。具體而言，可舉出：聚氯乙烯，80%以上的氯乙烯較佳；以及20%以下的可與此氯乙烯共聚合的單體，例如與乙酸乙烯酯、丙烯、苯乙烯、丙烯酸酯等的共聚物或後氯化聚氯乙烯等。這些單體可單獨使用、也可合併2種以上來使用。

對於本發明的組成物之氯乙烯系樹脂，加工性改良劑的調配比例係，相對於氯乙烯系樹脂100重量分，則為0.1~20重量分、而0.2~10重量分較佳、0.3~5重量分更佳。該添加量若小於0.1重量分時，則在氣斑和氯乙烯系樹脂的凝膠化促進效果方面有發生問題之傾向；若超過20重量分時，則有產生流痕的問題、甚至因熔融黏度明顯增加以致加工機的馬達受到較大負荷之傾向。

作為由共聚物混合物乳膠回收共聚物混合物的方法可舉出，藉由例如硫酸、鹽酸、磷酸等的酸；或是氯化鈣、氯化鎂、氯化鋁、硫酸鎂、硫酸鋁等鹽的電解質，將共聚物混合物乳膠施予酸凝固或鹽析後，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而回收粉末狀的共聚物混合物的方法。並且也可採用噴霧乾燥法、凍乾法等回收法。

本發明的氯乙烯系樹脂組成物係，只要不損及本發明的效果，可添加穩定劑、潤滑劑、耐衝擊改良劑、可塑劑、著色劑、填充劑、發泡劑等。

藉由使用如前述之本發明的組成物，則能夠減少氣



五、發明說明 (13)

斑、同時抑制流痕的產生，而製得具有光澤的膜片狀之成型品。

以下基於實施例對本發明作更具體的說明，但本發明的範圍並不限於這些實施例。

實施例1

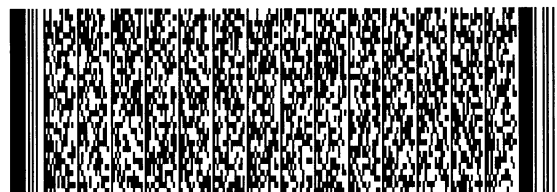
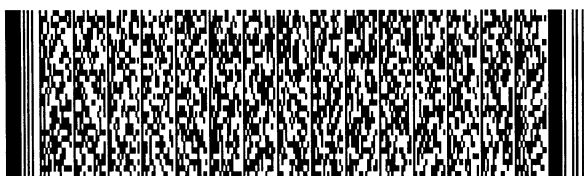
將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯75重量分、苯乙烯15重量分的單體混合溶液(1)經5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將甲基丙烯酸甲酯5重量分與丙烯酸丁酯5重量分的單體混合溶液(2)經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀共聚物混合物，以供作以下的試驗。將所得到的結果顯示於第1表。

(i) 比黏度測定

對所得到的共聚物或共聚物混合物精稱0.4g並溶解於100ml的甲苯，使用於30℃的水浴中保持一定溫度的烏別洛德型黏度計來測定比黏度。

(ii) 流痕試驗

流痕的評估係經由膜片的目視來實施。評估用的試樣係使用8吋實驗室試驗用輥筒，於輥筒溫度200℃，以前輥

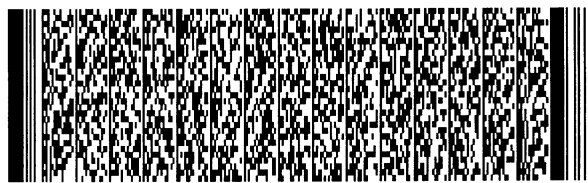


五、發明說明 (14)

筒17rpm、後輥筒16rpm的轉速對樹脂組成物混煉3分鐘，使用所得到的軋製膜片（膜片厚0.5mm、寬35cm）。觀察此軋製膜片，將幾乎看不到流痕者設為5、將看到少許流痕者設為4、將雖可看到流痕而實用上沒有問題者設為3、將產生流痕而實用上有問題者設為2、將流痕明顯不佳者設為1，以5個等級來評估。

對於流痕的評估，係於平均聚合度800的聚氯乙烯樹脂（Kaneviny1 S-1008、鐘淵化學工業（股份）製）100重量分中對辛基錫系穩定劑（FD-90、昭島化學製）1.3重量分、高分子複合酯（Loxiol G-78、Cognis Japan製）0.6重量分、聚醇酯（Loxiol GH-4、Cognis Japan製）0.6重量分、耐衝擊增強劑（Kancace B-51、鐘淵化學工業（股份）製）12重量分，利用漢歇爾混合機混合至樹脂溫度達110℃為止，其後冷卻至室溫，調配所得到的粉末狀共聚物混合物2重量分而形成氯乙烯系樹脂組成物，使用此樹脂組成物來評估。（iii）氣斑試驗

氣斑的評估係經由膜片的目視來實施。評估用的試樣係使用8吋實驗室試驗用輥筒，於輥筒溫度180℃，以前輥筒15rpm、後輥筒16rpm的轉速對樹脂組成物混煉3分鐘，使用所得到的軋製膜片（膜片厚1.0mm、寬30cm）。觀察此軋製膜片，將看不到氣斑者設為5、將幾乎看不到氣斑者設為4、將雖可看到氣斑而實用上沒有問題者設為3、將產生氣斑而實用上有問題者設為2、將氣斑明顯不佳者設為1，以5個等級來評估。



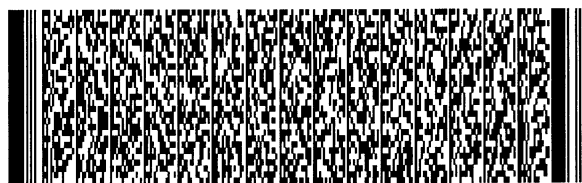
五、發明說明 (15)

對於氣斑的評估，係於平均聚合度800的聚氯乙烯樹脂 (Kanevinyl S-1008、鐘淵化學工業 (股份) 製) 100 重量分中對辛基錫系穩定劑 (T-17MOK、共同藥品製) 1.2 重量分、高分子複合酯 (Loxiol G-74、Cognis Japan 製) 1.6 重量分、聚醇酯 (Loxiol G-16、Cognis Japan 製) 0.9 重量分、耐衝擊增強劑 (Kancace B-51、鐘淵化學工業 (股份) 製) 10 重量分，利用漢歇爾混合機混合至樹脂溫度達110℃為止，其後冷卻至室溫，調配所得到的粉末狀共聚物混合物2重量分而形成氯乙烯系樹脂組成物，使用此樹脂組成物來評估。

(iv) 光澤評估試驗

光澤的評估係使用60°的光澤計來進行測定。評估用的試樣係使用8吋實驗室試驗用輥筒，於輥筒溫度194℃，以前輥筒17rpm、後輥筒16rpm的轉速對樹脂組成物混煉2分鐘，使用所得到的軋製膜片 (膜片厚0.4mm、寬33cm)。測定此膜片的光澤，將光澤值120以上設為5、120以下115以上設為4、115以下110以上設為3、110以下105以上設為2、105以下設為1，以5個等級來評估。

對於光澤的評估，係於平均聚合度800的聚氯乙烯樹脂 (Kanevinyl S-1008、鐘淵化學工業 (股份) 製) 100 重量分中對丁基錫系穩定劑 (17M、CIBA-GEIGY公司製) 1 重量分、高分子複合酯 (Loxiol G-78、Cognis Japan 製) 0.4 重量分、聚醇脂肪酸酯 (Loxiol G-16、Cognis Japan 製) 0.6 重量分、耐衝擊增強劑 (Kancace B-521、



五、發明說明 (16)

鐘淵化學工業 (股份) 製) 6 重量分, 利用漢歇爾混合機混合至樹脂溫度達 110°C 為止, 其後冷卻至室溫, 調配所得到的粉末狀共聚物混合物 2 重量分製成氯乙烯系樹脂組成物, 供作評估之用。

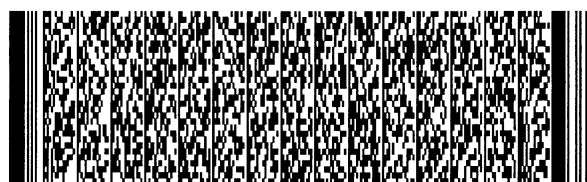
(v) F.E. 評估試驗

F.E. (魚眼) 的評估係採用流痕評估所使用的厚度 0.5mm 的軋製膜片, 以目視判斷於膜片表面的一定面積中的 F.E. 個數, 將看不到 F.E. 實用上沒有問題者設為 ○、F.E. 明顯而實用上有問題者設為 △、F.E. 非常多而不實用者設為 ×, 以 3 個等級來評估。

實施例 2

將水 190 重量分、棕櫚酸鉀 0.3 重量分、過硫酸鉀 0.1 重量分加以混合, 於 62°C 將甲基丙烯酸甲酯 67 重量分、苯乙烯 13 重量分的單體混合溶液 (1) 經 4.5 小時連續添加於此混合物之後, 再攪拌 1 小時以進行聚合而得到共聚物 (A)。接著, 將甲基丙烯酸甲酯 10 重量分與丙烯酸丁酯 10 重量分的單體混合溶液 (2) 經 2 小時連續添加於此共聚物 (A) 之後, 再攪拌 3 小時以進行聚合而得到共聚物 (B), 反應完成, 得到由共聚物 (A) 與 (B) 所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固, 進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理, 而得到粉末狀共聚物混合物, 以供作與實施例 1 同樣的物性評估。結果如第 1 表所示。

實施例 3



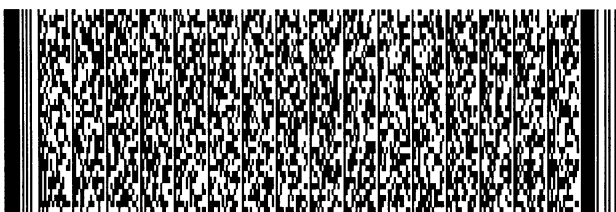
五、發明說明 (17)

將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯72重量分、苯乙烯9重量分、以及丙烯酸丁酯9重量分的單體混合溶液

(1) 經5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將甲基丙烯酸甲酯5重量分與丙烯酸丁酯5重量分的單體混合溶液(2)經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

實施例4

將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯72重量分、苯乙烯9重量分、以及甲基丙烯酸丁酯9重量分的單體混合溶液(1)經5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將甲基丙烯酸甲酯5重量分與丙烯酸丁酯5重量分的單體混合溶液(2)經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀共聚物混合物，以



五、發明說明 (18)

供作與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

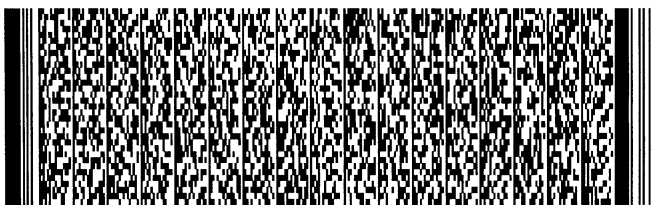
實施例5

將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯72重量分、苯乙烯9重量分、以及丙烯酸丁酯9重量分的單體混合溶液

(1) 經5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將丙烯酸丁酯5重量分與苯乙烯5重量分的單體混合溶液(2) 經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀的共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

實施例6

將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯70重量分、苯乙烯10重量分、以及丙烯酸丁酯10重量分的單體混合溶液(1) 經5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將甲基丙烯酸甲酯5重量分、丙烯酸丁酯5重量分、以及第三-十二烷硫醇0.4重量分的單體混合溶液(2) 經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚



五、發明說明 (19)

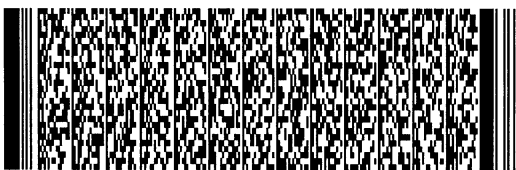
物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀的共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

實施例7

將水190重量分、棕櫚酸鉀0.3重量分、過硫酸鉀0.1重量分加以混合，於62℃將甲基丙烯酸甲酯8重量分與苯乙烯2重量分的單體混合溶液(1)經0.5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合；其次，將甲基丙烯酸甲酯56重量分、苯乙烯24重量分的單體混合溶液(2)經4.5小時連續添加於此混合物之後，再攪拌1小時以進行聚合而得到共聚物(A)。接著，將甲基丙烯酸甲酯5重量分與丙烯酸丁酯5重量分的單體混合溶液(3)經1小時連續添加於此共聚物(A)之後，再攪拌3小時以進行聚合而得到共聚物(B)，反應完成，得到由共聚物(A)與(B)所形成的共聚物混合物乳膠。將此得到的共聚物混合物乳膠以鹽酸水溶液加以凝固，進行熱處理、清洗、脫水、乾燥等各種處理，而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

比較例1

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成僅甲基丙烯酸甲酯90重量分以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。



五、發明說明 (20)

比較例2

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸甲酯27重量分與苯乙烯63重量分所形成的混合溶液以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

比較例3

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸甲酯50重量分、苯乙烯5重量分、以及丙烯酸丁酯35重量分所形成的混合溶液以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

比較例4

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成僅甲基丙烯酸甲酯10重量分以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

比較例5

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸甲酯60重量分與苯乙烯40重量分所形成的混合溶液；不使用單體混合溶液(2)以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

比較例6

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸



五、發明說明 (21)

酸甲酯30重量分與苯乙烯20重量分所形成的混合溶液；將單體混合溶液(2)作成由甲基丙烯酸甲酯25重量分、丙烯酸丁酯25重量分、以及第三-十二烷硫醇2重量分所形成的混合溶液以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

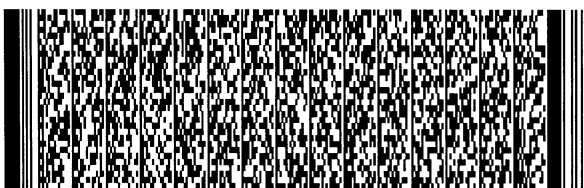
比較例7

除了將實施例1的單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸甲酯55重量分、苯乙烯10重量分、丙烯酸丁酯5重量分、以及甲基丙烯酸丁酯20重量分所形成的混合溶液；將單體混合溶液(2)作成由甲基丙烯酸甲酯5重量分、丙烯酸丁酯5重量分、以及第三-十二烷硫醇0.5重量分所形成的混合溶液以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

比較例8

除了將實施例1的過硫酸鉀作成0.07重量分；將單體混合溶液(1)作成由甲基丙烯酸甲酯62重量分、苯乙烯9重量分、以及丙烯酸丁酯9重量分所形成的混合溶液；將單體混合溶液(2)作成由甲基丙烯酸甲酯4重量分與丙烯酸丁酯16重量分所形成的混合溶液以外，與實施例1同樣地實施而得到粉末狀共聚物混合物，以供作與實施例1同樣的試驗。結果如第1表所示。

參考例1



五、發明說明 (22)

添加在實施例1所得到的粉末狀共聚物混合物0.05重量分以調配於實施例1所述的氯乙烯樹脂，進行與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。

參考例2

添加在實施例1所得到的粉末狀共聚物混合物25重量分以調配於實施例1所述的氯乙烯樹脂，進行與實施例1同樣的物性評估。結果如第1表所示。



五、發明說明 (23)

第1表

	共聚合物 A		共聚合物 B MMAStBA (分)	共聚合物 混合物量 (分)	共聚合物 A 的 比黏度 η_{sp}	共聚合物混合 物的比黏度 η_{sp}	光澤	流痕	氣斑	F.E.
	MMAStBA/BMA (分)	第一階段	第二階段							
實施例 1	75/15/0.0	—	50/5.0	2	0.74	0.79	5	5	5	○
實施例 2	67/13/0.0	—	100/10.0	2	0.73	0.83	5	5	4	○
實施例 3	72/8/0.0	—	50/5.0	2	0.93	1.03	5	4	5	○
實施例 4	72/8/0.8	—	50/5.0	2	1.04	1.10	5	4	5	○
實施例 5	72/8/0.0	—	0.5/5.0	2	0.91	0.98	5	5	5	○
實施例 6	70/10/10.0	—	50/5.0.4	2	0.86	0.83	5	5	5	○
實施例 7	82/0.0	56/24/0.0	50/5.0	2	0.73	0.76	5	5	5	○
比較例 1	90/0.0/0	—	50/5.0	2	1.08	1.15	5	2	5	○
比較例 2	27/63/0.0	—	50/5.0	2	0.57	0.65	2	5	3	○
比較例 3	50/5/35.0	—	50/5.0	2	1.54	1.67	2	3	4	○
比較例 4	75/15/0.0	—	100/0.0	2	0.80	0.84	4	3	4	×
比較例 5	60/40/0.0	—	—	2	0.58	0.63	4	3	4	×
比較例 6	30/20/0.0	—	25/0.25/2	2	1.28	1.46	2	3	2	△
比較例 7	55/10/5/20	—	50/5.0.5	2	2.05	1.82	4	1	4	○
比較例 8	62/8/0.0	—	40/16/0	2	1.58	2.21	5	1	4	○
參考例 1	75/15/0.0	—	50/5.0	0.05	0.74	0.79	2	5	1	△
參考例 2	75/15/0.0	—	50/5.0	25	0.74	0.79	5	1	3	△

MMA：甲基丙烯酸甲酯 St：苯乙烯 BA：丙烯酸丁酯 BMA：甲基丙烯酸丁酯
t-DM：第三十二烷硫醇

產業上的可利用性：

使用本發明的加工性改良劑之氯乙烯系樹脂組成物



五、發明說明 (24)

係，保持著氯乙烯系樹脂原來就具有的優異的物理特性；在成型加工時的凝膠化特性良好；且能夠在膜片成型時減少氣斑、同時抑制流痕的產生，其工業價值極為宏大。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：加工性改良劑及含有此改良劑之氯乙烯系樹脂組成物)

對氯乙烯系樹脂施予成型為膜片等之際，抑制氣斑與流痕的產生。(A)係由甲基丙烯酸甲酯50~99重量%、芳香族乙烯基化合物1~50重量%、以及可與這些化合物共聚合的其他單體0~30重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物，且係溶解此共聚物0.4g於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~1.8之共聚物70~99重量分；以及(B)係由甲基丙烯酸甲酯0~60重量%、除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯40~100重量%及/或丙烯酸酯40~99重量%、以及可與這些酯類共聚合的其他單體0~50重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物1~30重量分〔(A)與(B)合計100重量分〕，含有由這些共聚物所形成的共聚物組成

英文發明摘要 (發明之名稱：)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：加工性改良劑及含有此改良劑之氯乙烯系樹脂組成物)

物之氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，係溶解該共聚物組成物0.4g於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~2.0之氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，而氯乙烯系樹脂係調配此種加工性改良劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，此係(A)由甲基丙烯酸甲酯50~99重量%、芳香族乙烯基化合物5~30重量%、以及可與這些共聚合的其他單體0~30重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物，且溶解此共聚物0.4g於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~1.8之共聚物70~99重量分；以及(B)由甲基丙烯酸甲酯0~60重量%、除了甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯40~100重量%及/或丙烯酸酯40~99重量%、以及可與這些酯類共聚合的其他單體0~50重量%所構成的單體混合物，對此單體混合物進行聚合所得到的共聚物1~30重量分〔(A)與(B)合計100重量分〕，含有由這些共聚物所形成的共聚物組成物之氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，該共聚物組成物是在存在(A)共聚物的情形下，使(B)共聚物的單體混合物行聚合反應所得，且將該共聚物組成物0.4g溶解於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.3~2.0。

2. 如申請專利範圍第1項所述的氯乙烯系樹脂用加工性改良劑，其中將前述共聚物組成物0.4g溶解於100ml的甲苯，於30℃所測定的比黏度為0.4~1.5。

3. 一種氯乙烯系樹脂組成物，此係由氯乙烯系樹脂100重量分以及如申請專利範圍第1項所述的氯乙烯系樹脂用加工性改良劑0.1~20重量分所構成。

4. 一種氯乙烯系樹脂組成物，此係由氯乙烯系樹脂100重量分以及如申請專利範圍第2項所述的氯乙烯系樹脂



六、申請專利範圍

用加工性改良劑0.1~20重量分所構成。

