

公 告 本

211576

|      |          |
|------|----------|
| 申請日期 | 81.10.9  |
| 案 號  | 8(108031 |
| 類 別  |          |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

| 發 明 專 利 說 明 書 |               |                                                          |
|---------------|---------------|----------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱        | 中 文           | PVC之芯/殼添加劑                                               |
|               | 英 文           | CORE/SHELL ADDITIVES FOR PVC                             |
| 二、發明人         | 姓 名           | (1)摩里斯·克里斯多夫·威爾斯<br>(2)裘迪絲·李·愛利生                         |
|               | 籍 貫<br>(國籍)   | 美 國                                                      |
|               | 住、居所          | (1)美國紐約08554·羅伯林·雷佛班克大道129號<br>(2)美國紐約08055·梅福特·森頓尼爾東35號 |
| 三、申請人         | 法 定<br>(名稱)   | 美商·亞門哈斯公司                                                |
|               | 籍 貫<br>(國籍)   | 美 國                                                      |
|               | 住、居所<br>(事務所) | 美國賓州·費勒德費亞市·獨立大道西區                                       |
|               | 代 表 人<br>姓 名  | 威廉E·蘭巴特 III                                              |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

冰

## 五、發明說明 ( )3

發明之範疇

本發明係有關具有小核芯粒度之某種芯／殼聚合物添加劑之製備方法，和有關由此製得之芯／殼添加劑，以及其與各種母質熱塑料之摻合物。

本發明亦有關具有小核芯粒度之芯／殼聚合物添加劑之共一包覆混合物，和有關此芯／殼添加劑之製備方法，以及其與各種母質熱塑料之摻合物。

發明之背景

將聚（氯乙烯）加工成有用的物件須要各種助劑，如熱穩定劑，加工助劑，潤滑劑，任意地衝擊改良劑，及顏料等。近幾年，已發展出許多欲達這些目的之聚合物添加劑；該些目的，如藉以丁二烯或聚（丙烯酸烷酯）為主之芯以含有甲基丙烯酸烷酯或乙烯基芳香聚合物之殼包圍而成之芯／殼聚合物來進行衝擊改質作用。以甲基丙烯酸烷酯之高分子量聚合物為主之加工助劑亦眾所週知。在將熔融塑料予以加熱及剪切以成型為最終希望之物件之條件下，該些加工助劑能夠提高PVC粒子的轉化率，加工助劑係增進熔體之熔融性及加工性。再者，亦已發展出以甲基丙烯酸烷酯聚合物為主之特別潤滑／加工助劑，其能幫助融合及由熱金屬表面剝離，亦能些微地增加PVC化合物之熔融黏度，這對某些加工操作，如注射模塑而言係重要的。

這些聚合物添加劑的製造者努力不懈地研究這些添加劑超過簡單摻合外之組合方法，以期在性質上能有意想不到的增進。一種已用於形成芯／殼聚合物之方法，其中，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

## 五、發明說明 (4)

潤滑聚合物係以加工助劑聚合物包覆。此包覆作用最好伴隨在無新粒子形成下製備第二聚合物及所有新聚合物均在第一聚合物粒子所提供之預形成邊形成等之連續乳液聚合作用下發生。

在以凝聚作用或噴霧乾燥單離之前，簡單摻合此芯／殼乳液，會造成某種問題。粒子中含少量之殼聚合物則可能壓製且不會自由流動，或含潤滑成分可能有害地影響熔融過程，或將添加劑聚合物分散成其PVC母質中之最初粒度或分散至易與PVC混合之摻合物，均可能對其造成不利的影響。

因此，聚(氯乙烯)的合成者在尋覓增進聚合物添加劑混合物功效之方法，而製造業者在尋覓更加有效地將添加劑組合之方法，並且製造在與PVC混合前沒有成型之好處理的摻合物。

發明概述

我們已發現一種聚合物添加劑之摻合物，其包括以聚丁二烯或聚丙烯酸酯橡膠為主之芯及以較硬聚合物為中間殼之芯／殼衝擊改質劑，即一種玻璃溫度大於 $-20^{\circ}\text{C}$ ，且主要由至少50wt%之(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 酯類與加工助劑成分組合而形成者，該加工助劑成分之芯主要係由(甲基)丙烯酸 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 酯類，主要衍生自乙烯芳香族或(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷酯之任意聚合物之第二中間殼，及少量之多官能基交聯單體或部份或完全被中和之未飽和酸，及/或任意之第三中間殼層(主要包括乙烯芳香族或(甲基)丙烯酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線



## 五、發明說明 ( 6 )

基丙烯酸之 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷酯或其混合物之單元，及 0 至約 20 份衍生自至少一種其他乙烯基或亞乙烯基單體之單元所形成，其重量平均分子量不超過約 100,000，此第二芯聚合物不含衍生自接枝或交聯單體之單元，且此第二芯聚合物並不完全地交聯；及至少一種：

## (2) 第二中間交聯殼聚合物，其含有

(a) 至少約 90 wt% 衍生自一種或多種乙烯基芳香單體，如苯乙烯，或甲基丙烯酸之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯（如甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯）之單元，

(b) 約 0.5 至 10 wt% 衍生自下列至少一種之單元：

i) 含有兩個或多個可共聚合雙鍵之多官能基單體；

ii) 可共聚合未飽和酸之鹼金屬、鹼土金屬，或過渡金屬塩類，及任意衍生自可共聚合未飽和酸之單元；或

(3) 第三中間殼層聚合物，其含有至少約 70 wt% 衍生自一種或多種乙烯基芳香單體或甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯之單元；

c) 硬聚合物之包覆殼，其玻璃溫度至少為 60℃，此包覆殼主要係由衍生自甲基丙烯酸 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯之單元所形成，其包括最終芯/殼聚合物摻合物之約 5 至 20 wt%，並包覆衝擊改質劑及加工助劑粒子之聚集，而且此包覆殼形成粒徑至少為 150 nm 之粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (7)

上述之加工助劑成分必須含有兩種任意中間殼之至少一種。若兩者均存在，則在形成第三中間殼之前必須先形成第二中間殼。

第二任意殼，尤其是包括衍生自丙烯酸酯類之單位時，可能增加所得摻合物之衝擊強度。

此摻合物可進一步含有至少一種抗氧化劑或熱穩定劑，這些須在以凝聚及噴霧乾燥來單離，或在用熱塑性母質樹脂來加工摻合物期間，用以穩定摻合物。這些穩定劑可包含抗氧化劑，如受阻酚；熱穩定劑，如二硫化物，及巰基酯等；或有機亞磷酸塩，如二硫化物，及巰基酯等；或有機亞磷酸塩，如參芳基亞磷酸塩等。

為了與許多熱塑性母質樹脂，如PVC，有最好的適合性，在最終芯／殼聚合物摻合物之包覆殼、第一中間殼聚合物，或第二芯／殼聚合物之第三中間殼中，較好至少一個係主要包括衍生自甲基丙烯酸甲酯之單位。因此，這些殼可含有至多約為50%，較佳至多約為20%之甲基丙烯酸甲酯之均聚物，或甲基丙烯酸甲酯之共聚物，其中至少一種共一單體為丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，苯乙烯，及丙烯腈等。

為了容易製備，尤其是以乳液聚合，衝擊改質劑成分中之橡膠芯，較佳主要係為丁二烯或丙烯酸丁酯中之至少一種。而為了製造耐用之衝擊改質劑，則以丙烯酸丁酯之均聚物為特佳。

為了得到最好的衝擊性質，橡膠狀之第一芯聚合物 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (8)

尤其是由丙烯酸酯單體，如丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己基酯等形成者) 較好更進一步含有至少一種衍生自多未飽和單體之單元，如至少一種之甲基丙烯酸烯丙酯，丙烯酸烯丙酯，順丁烯二酸二烯丙酯，反丁烯二酸二烯丙酯二乙烯基苯、多元醇之二或三丙烯酸酯，或多元醇之二或三甲基丙烯酸酯等。

第一芯 / 殼衝擊改質劑可在芯與第一中間殼之間或第一中間殼之外部含另外之殼，如苯乙烯聚合物，以改良折射率，以及第一芯 / 殼聚合物之其他須求。

摻合物之加工助劑部份，為了成本及功效，在第二芯聚合物粒子中之丙烯酸或甲基丙烯酸之 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷酯中，以丙烯酸丁酯為較佳。這些芯聚合物能包含丙烯酸丁酯之均聚物；丙烯酸丁酯與其他丙烯酸酯，如丙烯酸乙酯，及丙烯酸 2-乙基己基酯等之共聚物；丙烯酸丁酯與具有較高折射率之單體，如苯乙烯等之共聚物；以及丙烯酸丁酯與丙烯酸腈等之共聚物。第二芯聚合物可藉使用鏈轉移劑，如烷硫醇，來有效地減少分子量。

加工助劑之第二階段可由如苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯，及丙烯酸乙酯等單體之均聚物或共聚物來形成。此階段可藉含有二個或多個雙鍵之多官能基單體，如約 0.1 至 5 % 之甲基丙烯酸烯丙酯，丙烯酸烯丙酯，順丁烯二酸二烯丙酯，反丁烯二酸二烯丙酯，二乙烯基苯，多元醇之二或三丙烯酸酯，或多元醇之二或三甲基丙烯酸酯中之至少一個來交聯。

## 五、發明說明 (9)

加工助劑之第二階段可選擇性地或同時地用離子基來交聯，此交聯可能為熱可逆者。此可藉使用未飽和酸來完成，較佳之未飽和酸，如甲基丙烯酸，丙烯酸，分解烏頭酸，順丁烯二酸，反二烯丁酸， $\alpha$ -亞甲基- $\delta$ -甲基己二酸，或丙烯酸丙酸。塩類可為如鈉、鉀等鹼金屬塩；如鈣等鹼土金屬塩；或如鋅等過渡金屬塩。其中以鈉塩為較佳。中和作用可部份或完全。

本發明可進一步在上述之第一芯／殼衝擊改質劑與第二芯／殼加工助劑之摻合物中，以熱塑性母質樹脂作為其韌化摻合物。尤其是在單離後，衝擊改質劑／加工助劑添加劑可與適合之母質聚合物以適當的量混合，以改良衝擊性，其通常係使用約3至40wt%之韌化摻合物。韌化摻合物之熱塑性樹脂或母質聚合物可為能接受芯／殼改質劑之衝擊改質作用之一種或多種熟知之熱塑料。此熱塑性樹脂可為氯乙烯之均聚物；含有至少80wt%衍生自氯乙烯單位之共聚物（如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物）；甲基丙烯酸甲酯之均聚物，或含有至少80wt%衍生自甲基丙烯酸甲酯之共聚物（如甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸乙酯，或甲基丙烯酸甲酯／苯乙烯共聚物）。此熱塑性樹脂可為工程樹脂，如對酞酸之聚酯，脂肪族二醇，聚醯胺，聚碳酸酯，聚戊二醯亞胺，丙胺腈-丁二烯-苯乙烯樹脂，或這些樹脂中之至少兩種之摻合物。

由於最終包覆殼的細薄，且因為其經常選擇易分散於母質聚合物者，在加熱及剪切等加工過程中，共一凝聚聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (10)

合物通常會分散成與那些非—聚集芯／中間殼聚合物之粒子相當粒度之範圍。此種分散性對改良摻合物之光學性質為益，及能由此了解在摻合物熔融後，各種成分所貢獻之有益特性，如潤滑作用，改良流動性及衝擊強度等。在衝擊改質劑／加工助劑摻合物之加工助劑成分存在下，改良了母質聚合物之加工性。對PVC而言，某種加工添加劑，如那些以丙烯酸丁酯之低分子量聚合物之芯為主者，將有助於PVC自熱金屬表面脫模，且有助於減少摻合物之熔融黏度，以改良射出成型。

此韌化摻合物可進一步含有一種或多種之潤滑劑、加工助劑、流變改質劑、染料、顏料、阻燃劑、熱穩定劑、抗氧化劑、防臭氣劑、紫外線穩定劑、脫模劑、補強填料，或非補強填料。此補強填料可為玻璃纖維、玻璃球、滑石，或雲母中之至少一種。

在聚(氯乙烯)例子中，摻合物亦可含有熱變形促進劑，如聚戊二醯亞胺。衝擊改質劑可與習知之穩定劑一起使用於PVC中，所選用之穩定劑係視穩定度、保色性、潤滑性，及所須之耐氣候性而定，如有機錫、有機鉛、鋇—銅，及鈣—鋅穩定劑。

本發明之含有衝擊改質劑之PVC摻合物可用於製造市售之壓出、射出成型、吹塑成型及泡沫製品，如外牆板（特別是用於建築者），窗戶罩、保護罩、窗戶外形、排水管、家庭器具、冰箱墊圈及盤子，用於包裝液體及固體（如飲料、食用油）之瓶子，以及許多其他習知用途。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (11)

與工程樹脂，如對酞酸之聚酯、脂肪族二醇、聚醯胺、聚碳酸酯、聚戊二醯亞胺、及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂等之摻合物，或這些樹脂中之至少兩種之摻合物，可有許多用途，而其中雖已使用了工程樹脂，但仍進一步須有韌性，如家庭器具、汽車零件、食物包裝物（如盤子、及瓶子等）、玩具、家具，以及其他熟知用途。

可使用與甲基丙烯酸甲酯之摻合物，以提供其額外之韌性而使用於如胎面膠、半透明或透明之嵌裝玻璃、及模製品（如杯子、及尾灯等）。

本發明亦包括第一芯/殼衝擊改質劑與第二芯/殼加工助劑之摻合物之新穎製造法，其包括：

a) 以乳液聚合形成玻璃溫度低於約  $-20^{\circ}\text{C}$ ，及粒度小於約  $100\text{nm}$  之橡膠狀第一芯聚合物粒子，此第一芯聚合物粒子由至少  $50\text{wt}\%$  衍生自丁二烯、丙烯酸之  $\text{C}_2\text{-C}_8$  烷酯，或其混合物之單元形成，且其重量平均分子量至少約為  $500,000$ ；

b) 在第一芯聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依予乳液聚合作用來形成玻璃溫度高於  $-20^{\circ}\text{C}$  之第一中間殼聚合物，此第一中間殼主要係由衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷酯之單元形成，且此第一中間殼係為第一芯/中間殼聚合物粒子之約  $5\text{wt}\%$  至  $20\text{wt}\%$ ；

c) 以乳液聚合作用分別形成粒度小於約  $100\text{nm}$  之第二芯聚合物，此第二芯聚合物粒子係由至少  $80\text{wt}\%$  之衍生

## 五、發明說明 (12)

自丙烯酸或甲基丙烯酸之C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷酯，或其混合物之單元，及0至約20份之衍生自重量平均分子量不超過約100,000之其他乙烯基或亞乙烯基單體中之至少一種之單元所形成，此第二芯聚合物不含衍生自接枝或交聯單體之單元，且此第二芯聚合物並不完全地交聯；

d)在第二芯聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依序乳液聚合作用任意地形成第二中間交聯殼聚合物，其含有：

(1)至少約90wt%之衍生自一種或多種乙烯基芳香單體，或甲基丙烯酸之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷酯之單元；

(2)約0.5至10wt%之衍生自下列至少一種之單元；

(a)含有兩個或多個可共聚合雙鍵之多官能基單體；

(b)可共聚合未飽和酸，此可共聚合未飽和酸係部份地至完全地為鹼金屬、鹼土金屬，或過渡金屬鹽類之形式；

e)在第二芯/中間交聯殼聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依序乳液聚合作用任意地形成聚合物之第三中間殼層，此第三中間殼聚合物含有至少約70wt%衍生自一種或多種乙烯基芳香單體或甲基丙烯酸之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷酯之單元，其中必須進行步驟(d)或(e)中之至少一個；

f)將由步驟(a-b)及步驟(c-e)所形成之聚合物粒子予以混合成乳液形式；

## 五、發明說明 (3)

g) 將芯 / 中間殼聚合物粒子予以聚集，以形成粒徑至少

為 150 nm 之聚集粒子的分散；

h) 在基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，將聚集粒

子以依序乳液聚合作用形成玻璃溫度至少為 60℃ 之硬

聚合物之包覆殼，此包覆殼主要係由衍生自甲基丙烯酸

之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯之單元所形成，且此包覆殼包括最終

芯 / 殼聚合物摻合物之約 5 至 20 wt %；及

i) 將最終芯 / 殼聚合物摻合物予以單離。

以上所進行之各種聚合作用之條件係一般芯 / 殼乳液聚合作用技藝中所熟知者。引發劑是那些乳液聚合作用中常用者，如過硫酸塩、過酯、氫過氧化物、過酸、偶氮化合物等，而且某些或全部的引發劑可與活化劑組合以形成“氧化還原”對。這些活化劑包含甲醛合次硫酸氫鈉、焦亞硫酸鈉，及氫硫化鈉等。

表面活性劑可由乳液聚合技藝中所熟知者來選擇，如長鏈烷基磺酸之鹼金屬塩或銨塩、長鏈烷基硫酸塩、芳香磺酸塩之衍生物，及經乙基化烷芳磷酸塩等。為了完成微附聚作用，尚須要乳化劑，如強酸之鹼金屬塩或四取代銨塩，而以弱酸為主之乳化劑，如脂肪酸塩，則效果較差。其中較佳為硫酸塩及磺酸塩，如十二基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯磺酸鉀、十二基（經乙基）硫酸塩及磺酸塩、十二基（多經乙基）硫酸塩及磺酸塩、烷芳基（多經乙基）硫酸塩及磺酸塩等。又進一步發現在起始聚合物之粒度小於約 100 nm 時，微附聚作用最有效。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (14)

此微附聚作用可在添加適量之適合凝固劑下進行，以使粒子聚集但不致整個由膠乳沉澱。該作用能以小心地添加塩類，如氯化鈉、氯化鈣等；或若此乳液係以具有羧酸基之肥皂來穩定時，則以添加適合之酸來達成。一種有效的方法係在快速攪拌下，分別添加弱酸及弱鹼液，使之在原位置以稀釋之形式形成塩類。弱酸及弱鹼可以濃縮溶液添加，以使乳液在附聚步驟期間只須極少之稀釋。

此弱酸及弱鹼應為水溶性，而其塩類亦較好為水溶性。適合之弱鹼為氨，低分子量之胺類，如單甲基胺等，其中以氨為較佳。適合之弱酸為二氧化碳、二氧化硫、醋酸、甲酸、丙酸等，其中以醋酸為較佳。

在將第一芯／中間殼聚合物粒子之混合膠乳予以附聚以形成粒徑至少為150nm之經共附聚粒子膠乳中，第一芯／中間殼聚合物粒子膠乳之固體含量應不高於約40%，而且若添加方法係利用不高過約30%之弱酸及弱鹼之分別液體，則經附聚粒子之膠乳之固體含量應不超過約30%，否則混合物會變得太黏稠，防碍攪拌，以致不能生有效的附聚作用。

此衝擊改質劑／加工助劑又進一步包括玻璃溫度至少為60℃之硬聚合物之最終包覆殼；此最終包覆殼主要係由衍生自甲基丙烯酸甲酯之單元形成，其包括約5至20wt%之芯／殼衝擊改質劑，而且包覆超過一種之芯／中間殼粒子，其所形成之粒子的粒徑至少為150nm。在自由包覆聚合物量減到最少，即沒有多餘的肥皂之條件下，以及在此技

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (15)

藝中所熟知包覆習知芯／殼改質劑之條件下，包覆過程將再度進行。因此最終包覆殼可為甲基丙烯酸甲酯之均聚物，甲基丙烯酸甲酯與少量之丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯（如甲基丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯）之共聚物，甲基丙烯酸甲酯與苯乙烯之共聚物，甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸之共聚物等，只要甲基丙烯酸甲酯佔中間殼聚合物之超過 50 wt %。最終包覆殼聚合物可部份地或整個地連接至或接枝至芯聚合物，但較好不要高度地接枝或連接。最終包覆聚合物以具有相當高之分子量為更佳，如大於約 100,000。若沒有連接或接枝至芯或中間殼，欲得到極高分子量，如約 1,000,000 及以上之最終包覆聚合物較為困難。但是，某種具有相當高分子量之最終包覆殼之組成物，可能使用於某種應用。選擇低量之最終包覆殼聚合物是為了儘可能少稀釋橡膠及加工助劑成份的含量，同時仍能以可接受之單離速度及流動性質來單離衝擊改質劑。

在最終包覆後，改質劑之總橡膠（第一芯聚合物與第二芯聚合物）含量宜應不超過約 83%，否則欲達成有效的再分散較為困難，其將會造成改質劑與具有較差光透射性之 PVC 之摻合物，此乃意味全部殼聚合物之總量，宜應為芯／殼聚合物總量之至少約 14 wt %。

此新改質劑最通常的貢獻為最終殼能包覆超過一個粒子。在最初之較小粒子附聚後，最終殼能將數個原始粒子包圍在一個殼中。此最終殼最好能包覆至少 10 個原始粒子。所包覆之原始粒子的數目能由最初芯／中間殼粒子之幾

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (16)

何關係式計算而得知，其中，最終芯／殼聚合物之體積大約為芯／中間殼粒子之  $(D_a/D_p) \exp + 3$ ，式中  $D_a$  和  $D_p$  分別為芯／中間殼粒子及經附聚之芯／中間殼／最終殼粒子之測量直徑。

聚合物添加劑可以任何熟知的方法，從乳液中單離，其可在粉碎機或高功率混料機中與熱母質聚合物混合，但仍為乳液形式且將水份移除。此聚合物添加劑較好以習知方法，如噴霧乾燥，冷凍－凝結，塩類－凝結（如添加氯化鈉、醋酸鎂、次磷酸鈣等無機酸塩類的水溶液），甲醇－凝結等來分別單離，然後再乾燥之。但較好在不曾熔化改質劑之溫度下乾燥聚合物添加劑，以免遲延了再分散，例如，用壓出機來造粒以乾燥之時，就必須選擇避免熔化的條件。除了下列所述之本發明之特定具體例外，我們意圖加入與本發明之摻合物等效之摻合物，其中除了本文所提及之單元外，可能存在其他單元，但其不會對本發明之實用性及性質產生負面影響。這些等效摻合物能以習知方法製備，例如，在下列所述參考例之反應中，以另外取代之帶有不同或額外取代基之對應單體作為起始物。

實施例 1 經附聚之丙烯酸衝擊改質劑乳膠合物

## A. 小粒度之丙烯酸衝擊改質劑

## 1. 第一芯／第一中間殼

在氮氣下，將於 5 公升圓底燒瓶中之 1179 公克之去離子水加熱至 55℃。在 55℃ 下，使氮氣流恆定通過，然後將下列溶液添加至燒瓶中：帶有 7.47 公克去離子洗滌水之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

## 五、發明說明 (17)

0.125wt% 對亞硝基苯酚鈉溶液 17.52 公克，帶有 3.46 公克洗滌水之 1.44wt% 酒石酸溶液 15.22 公克，以及帶有 29.5 公克洗滌水之 25wt% 十二烷基硫酸鈉溶液 36.18 公克。製備另一含有水 280.7 公克，25% 十二烷基硫酸鈉溶液 7.62 公克，丙烯酸正-丁酯 1087.4 公克，及甲基丙烯酸烯丙酯 7.68 公克之經乳化單體混合物。此經乳化之單體混合物分別以 4 個注料量進行聚合。第一注料量含有此單體乳化混合物 153.7 公克，在其加入燒瓶後，立刻添加溶於 17.35 公克水中之 0.2 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物及 1.1 公克之甲醛合次硫酸鈉至燒瓶中，然後以 5 公克的水洗滌甲醛合次硫酸鈉之容器及以 104 公克的水洗滌單體乳液之容器，在其達到最高發熱溫度後，將此反應混合物保持在此最高溫度 15 分鐘，再冷卻至 53℃。將 127.45 公克單體乳液之第二注料量添加至燒瓶中，接著再加入 0.15 公克之 70% 第三-丁基氫過氧化物溶液，放熱後，將此混合物保持在最高溫度 15 分鐘，在冷卻至 53℃。第三個置放之單體乳液為 573.6 公克之總單體混合物，第三次添加之引發劑為 0.70 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物，此反應放熱後，保持在最高溫 15 分鐘，再將混合物冷卻至 57℃。最後添加 573.6 公克之單體混合物及 0.70 公克之最後第三氫過氧化物溶液，然後以 1025 公克的水洗滌單體乳液的容器，在達到最高發熱溫度三分鐘後，將 0.18 公克之第三丁基氫過氧化物溶液及溶於 7.46 公克水中之 0.12 公克之甲醛合次硫酸鈉添加至反應混合物中，接著在最高溫度下保持一小時，再將乳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (18)

液冷卻至 53℃。此聚合物之固體含量為 28.9%。

在上述乳液中添加 5.33 公克之十二烷基硫酸鈉溶液及 15 公克之水，再以另一 20 公克水洗滌容器，在此混合物攪拌 15 分鐘後，放置 149.3 公克之甲基丙烯酸甲酯及 0.58 公克之正-十二烷硫醇至反應燒瓶中，接著以 100 公克的水洗滌單體之容器，再添加溶於 20 公克水中之 0.22 公克之甲醯合次硫酸鈉及溶於 120 公克水中之 0.22 公克之過硫酸鈉。在最高發熱溫度後，殘留的單體再進一步與溶於 20 公克水中之 0.08 公克之甲醯合次硫酸鈉，以及溶於 20 公克水中之 0.08 公克之過硫酸鈉反應，反應一小時後，發現固體含量為 29.9%，此膠乳粒度為 76nm，此即為實施例 3 中之膠乳 A-1。

2. 微附聚作用

在配有攪拌器、溫度計及冷凝管之 5000 毫升四頸圓底燒瓶中，將 3000 公克在上述步驟中所得之小粒度衝擊改質劑膠乳予以加熱至 90℃。以濃縮氨 (29.3 wt%) 及醋酸 (50 wt%) 兩種溶液分別作為凝結劑。在 90℃ 下，於經攪拌之膠乳中，以每 5 分鐘分別增添氨及醋酸，1.19 及 2.14 毫升，在每次添加後測量膠乳粒度，達到所須之粒度時（通常為 200-250nm）停止聚合反應，然後將經附聚之膠乳冷卻至 53℃。

3. 以甲基丙烯酸甲酯進行包覆作用

在氮氣流下，將 7.14 公克之 28% 十二烷基硫酸鈉溶液，及 100 公克之甲基丙烯酸甲酯及 0.4 公克之正-十二烷硫醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (19)

添加至上述經附聚之乳液中，以214公克的水洗滌這些添加材質的容器。在混合物攪拌10分鐘後，將溶於10公克水中之15公克之甲醛合次硫酸鈉，及溶於10公克水中之0.15公克之過硫酸鈉添加至反應混合物中。在放熱後，殘留單體再進一步與溶於4公克水中之0.05公克之甲醛合次硫酸鈉，以及溶於4公克水中之0.05公克之過硫酸鈉反應，將最終乳液保持在55℃1小時，然後冷卻至室溫。

4. 經微附聚之丙烯酸衝擊改質劑之凝聚作用

在4000毫升之燒杯中，將2000公克之0.475%氯化鈣溶液加熱至85℃。在攪拌下，將1000公克之上述經包覆乳液慢慢地倒入氯化鈣溶液中，將此混合物攪拌15分鐘，然後過濾，移除水，再以1500公克水洗滌此濕凝塊，接著過濾，移除水，在80℃下，於流化床乾燥器中乾燥此經凝聚聚合物。

實施例2 經微附聚之降黏度添加劑(1) 粒度之丙烯酸降黏度添加劑

在氮氣下，將於5公升圓底燒瓶中之1179公克之去離子水加熱至55℃。在55℃下，使氮氣流恆定通過，然後將下列溶液添加至燒瓶中：帶有7.47公克去離子洗滌水之17.52公克之0.125wt%對-亞硝基苯酚鈉溶液，帶有3.46公克洗滌水之15.22公克之1.44wt%酒石酸溶液，以及帶有29.5公克洗滌水之32.29公克之28wt%十二烷基硫酸鈉溶液。製備另一含有280.7公克水，6.82公克28%十二烷基硫酸鈉溶液，1087.4公克丙烯酸正-丁酯，以及10.87

## 五、發明說明 (20)

公克正 - 十二烷硫醇之經乳化單體混合物。此經乳化單體混合物以 4 個注料量進行聚合。第一注料量含有 153.7 公克之此單體乳液，在其添加至燒瓶後，立刻添加 0.20 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物及溶於 17.35 公克水中之 1.1 公克甲荳合次硫酸鈉至燒瓶中，然後以 5 公克的水洗滌甲荳合次硫酸鈉之容器，並用 104 公克的水洗滌單體乳液之容器，在混合物達到最高發熱溫度後，將反應混合物在此最高溫度保持 15 分鐘，然後冷卻至 53℃。將 127.45 公克單體乳液之第二注料量添加至燒瓶中，接著再加入 0.15 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物溶液，放熱後，將此混合物保持在最高溫度 15 分鐘，再冷卻至 53℃。第三次添加之引發劑為 0.70 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物，在反應放熱後，保持在最高溫 15 分鐘，然後將混合物冷卻至 57℃。最後添加 573.6 公克之單體混合物，以及 0.70 公克之第三丁基氫過氧化物溶液，並以 1025 公克的水洗滌單體乳液的容器，在達到最高發熱溫度 3 分鐘後，將 0.18 公克之第三丁基氫過氧化物溶液及溶於 7.46 公克水中之 0.12 公克之甲荳合次硫酸鈉添加至反應混合物中，接著在最高溫度下保持 1 小時，再將乳液冷卻至 53℃，此聚合物之固體含量為 28.9%。

在上述乳液中，添加 5.33 公克之 25% 十二烷基硫酸鈉溶液及 15 公克的水，另以 20 公克的水洗滌容器，在此混合物攪拌 15 分鐘後，放置 274 公克之甲基丙烯酸甲酯及 2.74 公克之正 - 十二烷硫醇至反應燒瓶中，再以 100 公克的水洗滌單體容器，接著加入溶於 20 公克水中之 0.421 公克之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (21)

甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，及 溶 於 120 公 克 水 中 之 0.41 公 克 之 過 硫 酸 鈉，在 最 高 發 熱 溫 度 後，殘 留 的 單 體 再 進 一 步 與 溶 於 20 公 克 水 中 之 0.41 公 克 之 甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，以 及 溶 於 20 公 克 水 中 之 0.14 公 克 水 過 硫 酸 鈉 反 應，反 應 1 小 時 後，發 現 固 體 含 量 為 32%，此 即 為 實 施 例 3 中 之 膠 乳 B-1。

微 附 聚 作 用

在 配 有 攪 拌 器、溫 度 計 及 冷 凝 管 之 1000 毫 升 四 頸 圓 底 燒 瓶 中，將 在 上 述 步 驟 中 所 得 之 750 公 克 小 粒 度 降 黏 度 添 加 劑 膠 乳 予 以 加 熱 至 90℃。以 濃 縮 氨 (29.3 wt%) 及 醋 酸 (50 wt%) 兩 種 溶 液 分 別 作 為 凝 結 劑。在 90℃ 下，於 經 攪 拌 之 乳 液 中，以 每 5 分 鐘 分 別 增 添 氨 及 醋 酸 溶 液 0.30 及 0.54 毫 升，在 每 次 添 加 後 測 量 膠 乳 粒 度，達 到 所 須 之 粒 度 時 (通 常 為 200-250 nm)，停 止 聚 合 反 應，將 此 經 附 聚 膠 乳 與 8.03 公 克 之 28% 十 二 烷 基 硫 酸 鈉 溶 液 混 合，再 冷 卻 至 53℃。

以 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 進 行 包 覆 作 用

在 氮 氣 流 下，將 1.79 公 克 之 28% 十 二 烷 基 硫 酸 鈉 溶 液，25 公 克 之 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 及 0.1 公 克 之 正 - 十 二 烷 硫 醇 添 加 至 上 述 經 附 聚 之 乳 液 中，以 54 公 克 的 水 洗 滌 這 些 添 加 材 質 的 容 器。在 混 合 物 攪 拌 10 分 鐘 後，將 溶 於 10 公 克 水 中 之 0.0375 公 克 之 甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，及 溶 於 10 公 克 水 中 之 0.0375 公 克 之 過 硫 酸 鈉 添 加 至 反 應 混 合 物 中。在 放 熱 後，殘 留 單 體 再 進 一 步 與 溶 於 4 公 克 水 中 之 0.012 公 克 之 甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，以 及 溶 於 4 公 克 水 中 之 0.012 公 克 之 過 硫 酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (22)

鈉反應，將最終乳液保持在 55℃ 1 小時，然後冷卻至室溫。

經微附聚之降黏度添加劑之凝聚作用

在 4000 毫升之燒杯中，將 1667 公克之 0.475% 氯化鈣溶液加熱至 80℃。在攪拌下，將 833 公克之上述經包覆乳液慢慢地倒入氯化鈣溶液中，將此混合物攪拌 15 分鐘，然後過濾，移除水，再以 1250 公克水洗滌此濕凝塊，接著過濾，移除水，在 80℃ 下，於流化床乾燥器中乾燥此經凝聚聚合物，此即為下列實施例中之聚合物 B。

實施例 3 經共 - 微附聚之丙烯酸衝擊改質劑與降黏度黏加劑

此實施例為兩種芯 / 中間殼膠乳之共 - 微附聚作用，接著並以最終外殼包覆。

小粒度之丙烯酸衝擊改質劑

如同實施例 A 中之小粒度丙烯酸衝擊改質劑 (膠乳 A-1)。

小粒度之降黏度添加劑

如同實施例 B 中之小粒度降黏度添加劑 (膠乳 B-1)。

共微附聚作用

在配有攪拌器、溫度計及冷凝管之 5000 毫升四頸圓底燒瓶中，將實施例 1 之步驟中所得之 2000 公克小粒度衝擊改質劑膠乳 A-1，及實施例 2 之步驟中所製備之 2000 公克小粒度降黏度添加劑 B-1 予以加熱至 90℃。以濃縮氨 (29.3 wt %) 及醋酸 (50 wt %) 三種溶液分別作為凝結劑。在 90℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (23)

下，於經攪拌之乳液中，以每5分鐘分別增添氨及醋酸溶液，1.58毫升及2.86毫升，在每次添加後，測量膠乳粒度，達到所須之粒度時(263nm)，即停止聚合反應，將此經附聚膠乳與42.9公克之28%十二烷基硫酸鈉溶液混合，再冷卻至53℃。

以甲基丙烯酸甲酯進行包覆作用

在氮氣流下，將9.05公克之28%十二烷基硫酸鈉溶液，126.7公克之甲基丙烯酸甲酯及0.5公克之正-十二烷基醇添加至上述經附聚之乳液中，以275公克的水洗滌這些添加材質的容器。在混合物攪拌10分鐘後，將溶於12公克水中之0.19公克之甲醛合次硫酸鈉，及溶於12公克水中之0.19公克之過硫酸鈉添加至反應混合物中。在放熱後，殘留單體再進一步與溶於4公克水中之0.06公克之甲醛合次硫酸鈉，以及溶於4公克水中之0.06公克之過硫酸鈉反應，將最終乳液保持在55℃1小時，然後冷卻至室溫。

經共-微附聚之丙烯酸衝擊改質劑及降黏度添加劑之凝聚作用

在4000毫升之燒杯中，將2000公克之0.475%氯化鈣溶液加熱至99℃。在攪拌下，將1000公克之上述經包覆乳液慢慢地倒入氯化鈣溶液中，將此混合物攪拌15分鐘，然後過濾，移除水，再以1500公克水洗滌此濕凝塊，接著過濾，移除水，在80℃下，於流化床乾燥器中乾燥此經凝聚聚合物。此即為下文中之聚合物C。

實施例4 經微附聚經包覆之降黏度添加劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

## 五、發明說明 (24)

此實施例為帶有交聯中間層之芯／殼聚合物，及不包括衝擊改質劑之微附聚／包覆作用。

小粒度之丙烯酸衝擊改質劑

在氮氣下，將於5公升圓底燒瓶中之1179公克之去離子水加熱至55℃。在55℃下，使氮氣流恆定通過，然後將下列溶液添加至燒瓶中：帶有7.47克去離子洗滌之17.52公克之0.125wt%對-亞硝基苯酚鈉溶液，帶有3.46公克洗滌水之15.22公克之1.44wt%酒石酸溶液，以及帶有29.5公克洗滌水之32.29公克之28wt%十二烷基硫酸鈉溶液。製備另一含有172.7公克水，4.18公克28%十二烷基硫酸鈉溶液，664.6公克丙烯酸正-丁酯，以及6.66公克正-十二烷硫醇之經乳化單體混合物。此經乳化單體混合物以3個注料量進行聚合。第一注料量含有153.7公克之此單體乳液，在其添加至燒瓶後，立刻添加0.20公克之70%第三丁基氫過氧化物及溶於17.35公克水中之1.1公克甲醛合次硫酸鈉至燒瓶中，然後以5公克的水洗滌甲醛合次硫酸鈉之容器，並用104公克的水洗滌單體乳液之容器，在混合物達到最高發熱溫度後，將反應混合物在此最高溫度保持15分鐘，然後冷卻至53℃。將122.98公克單體乳液之第二注料量添加至燒瓶中，接著再加入0.15公克之70%第三丁基氫過氧化物溶液，放熱後，將此混合物保持在最高溫度15分鐘，再冷卻至53℃。第三次置放之單體乳液為571.5公克之總單體混合物，第三次添加之引發劑為0.70公克之70%第三丁基氫過氧化物，在反應放熱後，保持在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

· · · · · · 裝 · · · · · · 訂 · · · · · · 線 · · · · · ·

## 五、發明說明 (25)

最高溫 15 分鐘，然後將混合物冷卻至 57℃。製備含有 108 公克水，2.64 公克之 28% 十二烷基硫酸鈉，418.43 公克之丙烯酸正 - 丁酯，及 2.93 公克之甲基丙烯酸烯丙酯之第二單體乳液混合物。此混合物與 0.70 公克之 70% 第三丁基氫過氧化物加入反應燒瓶中，並以 1025 公克的水洗滌單體乳液的容器，在達到最高發熱溫度 3 分鐘後，將 0.18 公克之第三丁基氫過氧化物溶液及溶於 7.46 公克水中之 0.12 公克之甲醛合次硫酸鈉添加至反應混合物中，接著在最高溫度下保持 1 小時，再將乳液冷卻至 53℃，此聚合物之固體含量為 29%。

在上述乳液中，添加 5.33 公克之 25% 十二烷基硫酸鈉溶液及 15 公克的水，另以 20 公克的水洗滌容器，在此混合物攪拌 15 分鐘後，放置 149.32 公克之甲基丙烯酸甲酯及 0.58 公克之正 - 十二烷硫醇至反應燒瓶中，再以 100 公克的水洗滌單體容器，接著加入溶於 20 公克水中之 0.22 公克之甲醛合次硫酸鈉，及溶於 120 公克水中之 0.22 公克之過硫酸鈉，在最高發熱溫度後，殘留的單體再進一步與溶於 20 公克水中之 0.08 公克之甲醛合次硫酸鈉，以及溶於 20 公克水中之 0.08 公克水過硫酸鈉反應，反應 1 小時後，發現固體含量為 30%，此即為膠乳 D-1。

微附聚作用

在配有攪拌器、溫度計及冷凝管之 1000 毫升四頸圓底燒瓶中，將在上述步驟中所得之 750 公克經包覆之小粒度降黏度添加劑膠乳予以加熱至 90℃。以濃縮氨 (29.3 wt%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 ( 26

及醋酸(50wt%)兩種溶液分別作為凝結劑。在90℃下，於經攪拌之乳液中，以每5分鐘分別增添氨及醋酸溶液0.30及0.54毫升，在每次添加後測量膠乳粒度，達到所須之粒度時(通常為200-250nm)，停止聚合反應，將此經附聚膠乳與8.03公克之28%十二烷基硫酸鈉溶液混合，再冷卻至53℃。

以甲基丙烯酸甲酯進行包覆作用

在氮氣流下，將1.79公克之28%十二烷基硫酸鈉溶液，25公克之甲基丙烯酸甲酯及0.1公克之正-十二烷硫醇添加至上述經附聚之乳液中，以54公克的水洗滌這些添加材質的容器。在混合物攪拌10分鐘後，將溶於10公克水中之0.0375公克之甲醛合次硫酸鈉，及溶於10公克水中之0.0375公克之過硫酸鈉添加至反應混合物中。在放熱後，殘留單體再進一步與溶於4公克水中之0.012公克之甲醛合次硫酸鈉，以及溶於4公克水中之0.012公克之過硫酸鈉反應，將最終乳液保持在55℃1小時，然後冷卻至室溫。

經微附聚經包覆之降黏度添加劑之凝聚作用

在4000毫升之燒杯中，將1667公克之0.475%氯化鈣溶液加熱至70℃。在攪拌下，將833公克之上述經包覆乳液慢慢地倒入氯化鈣溶液中，將此混合物攪拌15分鐘，然後過濾，移除水，再以1250公克水洗滌此濕凝塊，接著過濾，移除水，在80℃下，於流化床乾燥器中乾燥此經凝聚聚合物即為聚合物D。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( )27

實施例 5 經共-微附聚之丙烯酸衝擊改質劑與經包覆之  
降黏度添加劑小粒度之丙烯酸衝擊改質劑

如同實施例 1 中之小粒度丙烯酸衝擊改質劑(膠乳 A-1)。

小粒度之經包覆降黏度添加劑

如同實施例 4 中之小粒度經包覆降黏度添加劑(膠乳 D-1)。

共微附聚作用

在配有攪拌器、溫度計及冷凝管之 1000 毫升四頸圓底燒瓶中，將實施例 1 之步驟中所得之 375 公克小粒度衝擊改質劑膠乳，及實施例 4 之步驟中所製備之 375 公克小粒度經包覆降黏度添加劑 D-1 予以加熱至 90℃。以濃縮氨(29.3 wt%)及醋酸(50 wt%)兩種溶液分別作為凝結劑。在 90℃ 下，於經攪拌之乳液中，以每 5 分鐘分別增添氨及醋酸溶液，0.30 毫升及 0.54 毫升，在每次添加後，測量膠乳粒度，達到所須之粒度時(25nm)，即停止聚合反應，將此經附聚膠乳與 8.92 公克之 28% 十二烷基硫酸鈉溶液混合，再冷卻至 53℃。

以甲基丙烯酸甲酯進行包覆作用

在氮氣流下，將 1.78 公克之 28% 十二烷基硫酸鈉溶液，25 公克之甲基丙烯酸甲酯及 0.1 公克之正-十二烷基醇添加至上述經附聚之乳液中，以 69 公克的水洗滌這些添加材質的容器。在混合物攪拌 10 分鐘後，將溶於 10 公克水中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 28

之 0.0375 公克之甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，及 溶 於 10 公 克 水 中 之 0.0375 公 克 之 過 硫 酸 鈉 添 加 至 反 應 混 合 物 中。在 放 熱 後，殘 留 單 體 再 進 一 步 與 溶 於 4 公 克 水 中 之 0.013 公 克 之 甲 醛 合 次 硫 酸 鈉，以 及 溶 於 4 公 克 水 中 之 0.013 公 克 之 過 硫 酸 鈉 反 應，將 最 終 乳 液 保 持 在 55℃ 1 小 時，然 後 冷 卻 至 室 溫。

經 共 - 微 附 聚 之 丙 烯 酸 衝 擊 改 質 劑 及 降 黏 度 添 加 劑 之 凝 聚 作 用

在 4000 毫 升 之 燒 杯 中，將 1667 公 克 之 0.475% 氯 化 鈣 溶 液 加 熱 至 70℃。在 攪 拌 下，將 833 公 克 之 上 述 經 包 覆 乳 液 慢 慢 地 倒 入 氯 化 鈣 溶 液 中，將 此 混 合 物 攪 拌 15 分 鐘，然 後 過 濾，移 除 水，再 以 1250 公 克 水 洗 滌 此 濕 凝 塊，接 著 過 濾，移 除 水，在 80℃ 下，於 流 化 床 乾 燥 器 中 乾 燥 此 經 凝 聚 合 物。此 即 為 聚 合 物 E。

測 試 結 果：(1) PVC 熔 化

此 測 試 係 在 Haake 系 統 90 扭 沬 變 計 上 進 行。將 混 煉 室 加 熱 至 170℃，且 將 混 合 攪 拌 漿 之 旋 轉 速 度 設 在 50rpm。在 經 微 附 聚 添 加 劑 與 依 下 述 配 方 預 摻 合 之 聚 (氯 乙 烯) 母 煉 膠 混 合 後，將 此 混 合 粉 末 置 放 於 經 加 熱 之 混 煉 室 中，記 錄 扭 矩 與 溫 度 變 化。膠 凝 或 熔 化 速 度 之 特 性 係 依 時 間 對 最 高 扭 矩 及 當 時 之 混 合 物 溫 度 (最 高 溫 度) 而 定。極 長 之 熔 化 時 間 較 為 不 理 想。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (29)

|           |          |        |
|-----------|----------|--------|
| 聚(氯乙烯)母煉膠 | K58PVC   | 100    |
|           | 有機錫穩定劑   | 2.0    |
|           | 丙三醇單硬脂酸酯 | 0.5    |
|           | 經氧化聚乙烯蠟  | 0.2    |
|           | 經微附聚添加劑  | 0.7或14 |

| A    | B    | C    | 時間對  | 最高溫 |
|------|------|------|------|-----|
| 僅含衝擊 | 僅含降黏 | 經共附聚 | 最高扭矩 | 度   |
| 改質劑  | 度添加劑 | 及包覆之 | (秒)  | (℃) |

A-1//B-1//殼

45//45//10

|   |   |    |     |     |
|---|---|----|-----|-----|
| 0 | 0 | 0  | 47  | 163 |
| 0 | 7 | 0  | 264 | 178 |
| 7 | 7 | 0  | 218 | 176 |
| 0 | 0 | 14 | 161 | 175 |

| A    | D    | E    | 時間對  | 最高溫 |
|------|------|------|------|-----|
| 僅含衝擊 | 僅含降黏 | 經共附聚 | 最高扭矩 | 度   |
| 改質劑  | 度添加劑 | 及包覆之 | (秒)  | (℃) |

A-1//D-1//殼

45//45//10

|    |    |    |     |     |
|----|----|----|-----|-----|
| 0  | 0  | 0  | 47  | 163 |
| 0  | 10 | 0  | 259 | 178 |
| 10 | 10 | 0  | 188 | 176 |
| 0  | 0  | 20 | 165 | 176 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (30)

實施例：粉末之壓製性質

對小粒度丙烯酸衝擊改質劑及流動改良加工助劑予以共附聚之最主要益處為其能幫助流動改良添加劑之單離。由 Hosokawa 粉末製測試所得之數據能說明此益處。此測試係將 52 毫升之粉末置於不銹鋼杯中，以 964.2 公克之鉛砝碼覆蓋並負載在頂端，將杯子及砝碼置於自動放液裝置中，並放液 180 秒，在蓋子及砝碼自杯子移去後，小心地將杯中物用杯子的雙層底壓出至網口為 2mm 之篩網上 (10 號篩)，然後用變阻器 (設定在 4.5) 將此篩網振動 60 秒，記錄振動 60 秒後殘留在篩網上之任何聚合物之重量，將殘留聚合物之重量除以聚合物之總重量，以得到殘留在篩網上之聚合物的分率 (其將列於下列表中)。每個樣品均做兩次測量，將會發現經共 - 微附聚之材質完全地通過篩網者較多。

殘留在篩網上之

聚合物的分率

| 樣品                                     | 第一次   | 第二次   | 平均    |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|
| B: 經微附聚降<br>黏度添加劑                      | 0.987 | 0.981 | 0.984 |
| C: 經共 - 微附聚<br>丙烯酸衝擊<br>改質劑及降<br>黏度添加劑 | 0.327 | 0.323 | 0.325 |
| D: 經微附聚多<br>段流動改良<br>添加劑               | 0.624 | 0.690 | 0.657 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (31)

|             |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|
| E: 經共 - 微附聚 | 0.246 | 0.333 | 0.289 |
|-------------|-------|-------|-------|

丙烯酸衝擊

改質劑及多

段流動改良

添加劑

實施例：在PVC混煉/模製板上之衝擊測量

在與添加劑之簡單物理摻合比較下，丙烯酸衝擊改質劑和流動改良添加劑之共 - 微附聚作用並不會降低PVC之衝擊改質作用的效果。此將可由本實施例所述在混煉及模製PVC板上所做之凹口艾氏衝擊測量說明之。

PVC配方之摻合

將依下表所示之PVC樹脂、熱穩定劑及潤滑劑在5磅高強度混料機中摻合，以製備PVC母煉膠。此摻合步驟包括將PVC樹脂單獨在高強度混料機中混合，直到其剪切加熱至52℃，再將液體有機錫穩定劑添加至摻合物中，在此摻合物剪切加熱至66℃時，將潤滑劑再添加至摻合物中，繼續高強度的混煉並同時添加水蒸氣至混料機套管。直至摻合物溫度到達95℃，再利用混料機套管的循環水，使摻合物在慢速攪拌下冷卻至60℃。在大約60℃下，將摻合物（相當於PVC母煉膠）自混料機中移出。含有微附聚添加劑之各別摻合物係將如下表所示之量之PVC母煉膠與經微附聚添加劑，藉由手混合而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (32)

PVC混煉/模製母煉膠配方

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 100.0 phr   | PVC (K=60) 樹脂       |
| 2.0 phr     | 二甲基錫雙(2-乙基己基硫甘醇酯)   |
| 2.7 phr     | 丙三醇單硬脂酸酯            |
| 0.3 phr     | 聚烯烴蠟 - 外部潤滑劑        |
| 1.0 phr     | 高 Mw 聚 (MMA/EA) 共聚物 |
| 8.0 phr     | 芯/殼 BA//MMA 共聚物     |
| 1.5 phr     | TiO <sub>2</sub>    |
| 0.4 或 8 phr | 流動改良添加劑             |

| <u>摻合物</u> | <u>PVC母煉膠</u> | <u>經微附聚添加劑</u>                                      |
|------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| 1          | 105.0 phr     | 無                                                   |
| 2          | 105.0 phr     | 7 phr A: 小粒度丙烯酸衝擊改質劑<br>+ 7 phr B: 經微附聚流動改良添加劑      |
| 3          | 105.0 phr     | 14 phr C: 經共 - 微附聚之丙烯酸衝擊改質劑及流動改良添加劑                 |
| 4          | 105.0 phr     | 10 phr A: 小粒度丙烯酸衝擊改質劑<br>+ 10 phr D: 經微附聚之多段流動改良添加劑 |
| 5          | 105.0 phr     | 20 phr E: 經共 - 微附聚之丙烯酸衝擊改質劑及多段流動改良添加劑               |

混煉及模製 PVC 板

在雙滾輪混煉機中混煉 PVC 粉末摻合物，加熱至 177℃ 5 分鐘，再自混煉機中將熔化薄板移出，並在金屬框狀模  
具中壓成 14cm × 24.1cm × 0.32cm 之板。此模製係在 177℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

.....裝.....訂.....線.....

## 五、發明說明 (33)

壓力機中，在小壓力下，加熱模具3分鐘，再施以70噸之壓力2分鐘，然後將模具移至冷壓力機中，冷卻5分鐘。

凹口艾氏衝擊測量

自模製板切割艾氏棒，且依ASTM標準D256挖凹口。在23℃及18℃測試樣品，每個摻合物係在5根棒子上進行衝擊測量，在板之機械方向之長方向所切割之艾氏棒的結果示於下表中。

在23℃之凹口艾氏衝擊測量

## 凹口艾氏衝擊強度(J/m)

| <u>摻 合 物</u>   | <u>強 韌 片</u> |            | <u>乾 淨 片</u> |            |
|----------------|--------------|------------|--------------|------------|
|                | <u>衝 擊</u>   | <u>樣 品</u> | <u>衝 擊</u>   | <u>樣 品</u> |
|                | <u>強 度</u>   | <u>編 號</u> | <u>強 度</u>   | <u>編 號</u> |
| 1:PVC母煉膠       | —            | 0          | 32J/m        | 5          |
| .....          | .....        | .....      | .....        | .....      |
| 2:PVC母煉膠       | 544J/m       | 3          | 11           | 2          |
| +7prhA+7phrB   |              |            |              |            |
| 3:PVC母煉膠       | 523          | 4          | 11           | 1          |
| +14phr C       |              |            |              |            |
| .....          | .....        | .....      | .....        | .....      |
| 4:PVC母煉膠       | 918          | 4          | 21           | 1          |
| +10phrA+10phrD |              |            |              |            |
| 5:PVC母煉膠       | 902          | 5          | —            | 0          |
| +20phr E       |              |            |              |            |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 (34)

在 18℃ 之 凹 口 艾 氏 衝 擊 測 量

## 凹 口 艾 氏 衝 擊 強 度 (J/m)

| <u>摻 合 物</u>       | <u>強 韌 片</u> |            | <u>乾 淨 片</u> |            |
|--------------------|--------------|------------|--------------|------------|
|                    | <u>衝 擊</u>   | <u>樣 品</u> | <u>衝 擊</u>   | <u>樣 品</u> |
|                    | <u>強 度</u>   | <u>編 號</u> | <u>強 度</u>   | <u>編 號</u> |
| 1: PVC 母 煉 膠       | —            | 0          | 32 J/m       | 5          |
| .....              |              |            |              |            |
| 2: PVC 母 煉 膠       | —            | 0          | 75           | 5          |
| +7 phr A + 7 phr B |              |            |              |            |
| 3: PVC 母 煉 膠       | —            | 0          | 75           | 5          |
| +14 phr C          |              |            |              |            |
| .....              |              |            |              |            |
| 4: PVC 母 煉 膠       | 897 J/m      | 5          | —            | 0          |
| 5: PVC 母 煉 膠       | 865          | 5          | —            | 0          |
| +20 phr E          |              |            |              |            |

實 施 例 : 螺 旋 流 動 測 量

在與含有簡單物理摻合添加劑之配方比較下，丙烯酸衝擊改質劑及流動改良添加劑之共—微附聚作用，並不會降低含添加劑之PVC的流動改良。此可顯示在以下述之注模機械中之螺旋模具上所進行之PVC注射模塑配方之螺旋流動測量。

摻 合

PVC注模配方係在35磅之Henschl混料機中，摻合下述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

## 五、發明說明 (35)

特定之PVC樹脂、熱穩定劑及潤滑劑而製得。此摻合步驟包括在高強度混料機中，單獨混合PVC樹脂直到其剪切加熱至52℃，再添加液體有機-錫穩定劑至摻合物中，在此摻合物剪切加熱至66℃時，再添加潤滑劑至摻合物中，繼續高強度的混料直至摻合物的溫度到達95℃，以混料機套管之循環水，將此摻合物在慢速攪拌下，冷卻至60℃。在大約60℃下，將此摻合物（相當於PVC母煉膠）自混料機中移出。

含有衝擊改質劑及加工助劑之摻合物，係於5磅高強度混料機中，以適量之PVC母煉膠及添加劑一起在室溫下混合5分鐘（由於剪切加熱，摻合溫度將會超過室溫，但並無施予額外之熱）。

PVC 注模母煉膠配方

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 100.0phr | PVC(K=60)樹脂       |
| 2.0phr   | 二甲基錫雙(2-乙基己基硫甘醇酯) |
| 2.0phr   | 丙三醇單硬脂酸酯          |
| 0.3phr   | 聚烯烴蠟 - 外部潤滑劑      |
| 1.0phr   | 高Mw聚(MMA/EA)共聚物   |
| 8.0phr   | 芯/殼 BA//MMA 共聚物   |
| 1.5phr   | TiO <sub>2</sub>  |
| 0.4或8phr | 流動改良添加劑           |

| <u>摻合物</u> | <u>PVC母煉膠</u> | <u>衝擊改質劑及加工助劑</u> |
|------------|---------------|-------------------|
| 1          | 105.0phr      | 1.0phr HMW-PA     |

## 五、發明說明 (36)

2            105.0 phr            1.0 phr HMW-PA+8.0 phr  
A: 小粒度丙烯酸衝擊改質劑  
+8.0 phr B: 經微附聚流動改  
質添加劑

3            105.0 phr            1.0 phr HMW-PA+16.0 phr  
C: 經共 - 微附聚之丙烯酸衝  
擊改質劑及流動改質添加劑

壓出及造粒

以美國 Leistritz 逆轉式雙螺桿壓出機將摻合物壓出並造粒。此壓出機備有 34mm 逆轉式螺桿，並具有 5 個機筒截面（總長度對直徑比例為 15.9），機筒溫度設在 140° / 145° / 150° / 155℃（註：沒有對第一個機筒加熱）且模溫度設在 160℃，摻合物透過 3.2mm 直徑之模壓出至單線中，在切成顆粒前，使之通過水浴以冷卻之。

注射模塑法

將螺旋型標準單位模插入 Arburg 270-90-350 注射模塑機中，來進行螺旋流動模製，此注射模塑機具有直徑為 22mm，且長度對直徑之比為 20.5 及壓縮比為 2.1 之螺桿。將機筒溫度設在 146°，171° 及 177℃，噴嘴溫度設在 186℃，以及螺桿速度設在 200rpm，以具有探針之手持式高溫計測量氣泡，發現這些設定造成之熔融溫度大約為 210℃。模溫為 32℃，以三種不同之注射壓力：495巴，720巴，及 1590巴來進螺旋注射模塑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

## 五、發明說明 (37)

螺旋流動測量

以三種不同注射壓力所得之螺旋流動長度示於下列摻合物 1, 2 和 3 之表中。表中之值代表 5 次螺旋長度測量之平均值及標準偏差 (括弧內), 此測量結果表示在摻有流動改良添加劑時, 會改良 PVC 母煉膠 (摻合物 1) 之流動性, 及含有與流動改良添加劑共一微附聚之衝擊改質劑之 PVC 摻合物 (摻合物 3) 之流動性, 相當於分別摻合經微附聚衝擊改質劑, 以及經微附聚流動改良添加劑之摻合物 (摻合物 2) 之流動性。

螺旋流動測量

## 注射壓力 P 之螺旋流動量

| <u>摻 合 物</u> | <u>P = 495 巴</u> | <u>P = 720 巴</u> | <u>P = 1590 巴</u> |
|--------------|------------------|------------------|-------------------|
| 1            | 9.4 (± 0.6)      | 18.7 (± 0.1)     | 51.9 (± 0.2)      |
| 2            | 11.5 (± 0.1)     | 20.5 (± 0.4)     | 52.5 (± 0.2)      |
| 3            | 12.2 (± 0.1)     | 21.1 (± 0.0)     | 52.9 (± 0.4)      |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

211576

四、中文發明摘要 (發明之名稱: PVC之芯/殼添加劑)

本發明係有關用於使聚(氯乙烯)及其他熱塑性母質聚合物之加工及/或物理性質改質之芯殼添加劑, 係在小粒度下分別藉乳液聚合, 共附聚, 並進一步以最終外殼包覆, 且以噴霧乾燥或凝聚作用單離而製得。此單離之粉末在母質聚合物中易於再分散成其最初之粒度。

英文發明摘要 (發明之名稱: CO-MICROAGGLOMERATION OF EMULSION POLYMERS)

Core/shell additives, useful in modifying the processing and/or physical properties of poly(vinyl chloride) and other thermoplastic matrix polymers, are prepared separately at small particle sizes by emulsion polymerization, co-agglomerated, further encapsulated by a final shell, and isolated by spray-drying or coagulation. The isolated powders are readily re-dispersed to their original particle sizes in the matrix polymer.

附註: 本案已向

美

國(地區)申請專利、申請日期:

案號:

1991.10.7

772,406

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 第 81108031 號 專 利 申 請 案

## 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

(82年 6月 30日)

1. 一種第一芯／殼衝擊改質劑與第二芯／殼加工助劑之接合物，其包括：

a) 衝擊改質劑成分包括下列粒子：

1) 橡膠狀之第一芯聚合物粒子，其玻璃溫度低於  $-20^{\circ}\text{C}$  且粒度低於  $100\text{nm}$ ，此第一芯聚合物粒子含有至少  $50\text{wt}\%$  單元係衍生自丁二烯，丙烯酸之  $\text{C}_2\text{-C}_8$  烷酯，或其混合物，且其重量平均分子量至少為  $500,000$ ；

2) 第一中間殼聚合物，其玻璃溫度高於  $-20^{\circ}\text{C}$ ，此第一中間殼主要含有衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之  $\text{C}_1\text{-C}_4$  酯類之單元，且此第一中間殼為第一芯／中間殼聚合物粒子之  $5\text{wt}\%$  至  $20\text{wt}\%$ ；

b) 加工助劑成分包括下列粒子：

1) 第二芯聚合物粒子，其粒度低於  $100\text{nm}$ ，此第二芯聚合物粒子含有至少  $80\text{wt}\%$  衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  烷酯或其混合物之單元，及 0 至 20 份衍生自至少一種其他乙烯基或亞乙烯基單體之單元，且其重量平均分子量不超過  $100,000$ ，此第二芯聚合物不含衍生自接枝或交聯單體之單元；及至少一種：

2) 第二中間交聯殼聚合物，其含有

a) 至少  $90\text{wt}\%$  衍生自一種或多種乙烯基芳香單體，

或 甲 基 丙 烯 酸 之  $C_1-C_4$  烷 酯 之 單 元 ,

b) 0.5 至 10 wt% 衍 生 自 下 列 至 少 一 種 之 單 元 :

i) 含 有 兩 個 或 多 個 可 共 聚 合 雙 鍵 之 多 官 能 基 單 體 ; 或

ii) 可 共 聚 合 未 飽 和 酸 之 鹼 金 屬 、 鹼 土 金 屬 , 或 過 渡 金 屬 塩 類 , 係 包 括 下 列 至 少 一 種 酸 之 塩 類 : 甲 基 丙 烯 酸 , 丙 烯 酸 , 衣 康 酸 , 順 丁 烯 二 酸 , 反 丁 烯 二 酸 ,  $\alpha$ -亞 甲 基 - $\delta$  甲 基 己 二 酸 , 或 丙 烯 氧 丙 酸 ; 或

3) 第 三 中 間 殼 層 聚 合 物 , 其 含 有 至 少 70 wt% 衍 生 自 一 種 或 多 種 乙 烯 基 芳 香 單 體 或 甲 基 丙 烯 酸  $C_1-C_4$  烷 酯 之 單 元 ; 及

c) 硬 聚 合 物 之 包 覆 殼 , 其 玻 璃 溫 度 至 少 為  $60^{\circ}\text{C}$  , 此 包 覆 殼 主 要 含 有 衍 生 自 甲 基 丙 烯 酸  $C_1-C_4$  烷 酯 之 單 元 , 其 包 括 最 終 芯 / 殼 聚 合 物 摻 合 物 之 5 至 20 wt% , 並 包 覆 衝 擊 改 質 劑 與 加 工 助 劑 粒 子 之 聚 集 , 而 且 此 包 覆 殼 形 成 粒 徑 至 少 為 150 nm 粒 子 。

2. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 摻 合 物 , 其 中 最 終 芯 / 殼 聚 合 物 摻 合 物 之 包 覆 殼 , 第 一 中 間 殼 聚 合 物 , 或 第 二 芯 / 殼 聚 合 物 之 第 三 中 間 殼 層 中 之 至 少 一 個 主 要 係 包 括 衍 生 自 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 之 單 元 。

3. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 摻 合 物 , 其 中 橡 膠 狀 之 第 一 芯 聚 合 物 粒 子 主 要 含 有 衍 生 自 丙 烯 酸 正 - 丁 酯 之 單 元 。

4. 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 摻 合 物 , 其 中 橡 膠 狀 之 第 一

芯聚合物又進一步含有衍生自至少一種多未飽和單體之單元。

5. 如申請專利範圍第4項之摻合物，其中衍生自至少一種多未飽和單體之單元係衍生自至少一種之甲基丙烯酸烯丙酯，丙烯酸烯丙酯，順丁烯二酸二烯丙酯，反丁烯二酸二烯丙酯二乙烯基苯，多元醇之二或三丙烯酸酯，或多元醇之二或三甲基丙烯酸酯。
6. 如申請專利範圍第1項之摻合物，其中第二芯聚合物粒子中之丙烯酸或甲基丙烯酸之C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷酯係丙烯酸丁酯。
7. 如申請專利範圍第1項之摻合物，其中鹼金屬塩係鈉塩。
8. 一種韌化摻合物，其包括：
  - a) 5至40份之如申請專利範圍第1項之摻合物；
  - b) 60至95份之熱塑性母質樹脂。
9. 如申請專利範圍第8項之摻合物，其中最終芯／殼聚合物摻合物係分散成粒度範圍/相當於那些未聚集之芯／中間殼聚合物粒子之粒度。
10. 如申請專利範圍第8項之摻合物，其中熱塑性母質樹脂係氯乙烯之均聚物或共聚物。
11. 一種由申請專利範圍第8項之摻合物所形成之模製或壓製物。
12. 一種製造第一芯／殼衝擊改質劑與第二芯／殼加工助劑之摻合物之方法，其包括：
  - a) 以乳液聚合形成玻璃溫度低於-20℃，及粒度小於

100nm之橡膠狀第一芯聚合物粒子，此第一芯聚合物粒子由至少50wt%衍生自丁二烯、丙烯酸之C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烷酯，或其混合物之單元形成，且其重量平均分子量至少為500,000；

b)在第一芯聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依序乳液聚合作用來形成玻璃溫度高於-20℃之第一中間殼聚合物，此第一中間殼主要係由衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷酯之單元形成，且此第一中間殼係為第一芯/中間殼聚合物粒子之5wt%至20wt%；

c)以乳液聚合作用分別形成粒度小於100nm之第二芯聚合物，此第二芯聚合物粒子係由至少80wt%之衍生自丙烯酸或甲基丙烯酸之C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷酯，或其混合物之單元，及0至20份之衍生自重量平均分子量不超過100,000之其他乙烯基或亞乙烯基單體中之至少一種之單元所形成，此第二芯聚合物不含衍生自接枝或交聯單體之單元，且此第二芯聚合物並不完全地交聯；

d)在第二芯聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依序乳液聚合作用任意地形成第二中間交聯殼聚合物，其含有：

1)至少90wt%之衍生自一種或多種乙烯基芳香單體，或甲基丙烯酸之C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷酯之單元；

2)0.5至10wt%之衍生自下列至少一種之單元：

a)含有兩個或多個可共聚合雙鍵之多官能基單體；

- b) 可共聚合未飽和酸，係包括至少一種之甲基丙烯酸，丙烯酸，衣康酸，順丁烯二酸，反丁烯二酸， $\alpha$ -亞甲基- $\delta$ -甲基己二酸或丙烯氧丙酸，此可共聚合未飽和酸係部份地至完全地為鹼金屬、鹼土金屬，或過渡金屬塩類之形式；
- e) 在第二芯／中間交聯殼聚合物存在中，且基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，以依序乳液聚合作用任意地形成聚合物之第三中間殼層，此第三中間殼聚合物含有至少 70 wt% 衍生自一種或多種乙烯基芳香單體或甲基丙烯酸之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯之單元，其中必須進行步驟 (d) 或 (e) 中之至少一個；
- f) 將由步驟 (a-b) 及步驟 (c-e) 所形成之聚合物粒子予以混合成乳液形式；
- g) 將芯／中間殼聚合物粒子予以聚集，以形成粒徑至少為 150 nm 之聚集粒子的分散；
- h) 在基本上沒有新聚合物粒子形成之條件下，將聚集粒子以依序乳液聚合作用形成玻璃溫度至少為 60℃ 之硬聚合物之包覆殼，此包覆殼主要係由衍生自甲基丙烯酸之 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷酯之單元所形成，且此包覆殼包括最終芯／殼聚合物摻合物之 5 至 20 wt%；及
- i) 將最終芯／殼聚合物摻合物予以單離。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中最終芯／殼聚合物摻合物係以噴霧乾燥或凝聚作用來單離。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中凝聚作用係以添加無機酸塩類之水溶液來達成。

15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中穩定劑係在單離劑摻入最終芯／殼聚合物混合物中，其中該穩定劑含有至少一種之抗氧化劑或熱穩定劑。
16. 如申請專利範圍第12項之方法，其中至少一種之最終芯／殼聚合物混合物之包覆殼，第一中間殼聚合物，或第二芯／殼聚合物之第三中間殼層，主要係包括衍生自甲基丙烯酸甲酯之單元。
17. 如申請專利範圍第12項之法，其中橡膠狀之第一芯聚合物粒子主要係由衍生自丙烯酸正－丁酯之單元所形成。
18. 如申請專利範圍第12項之方法，其中橡膠狀之第一芯聚合物又進一步含有衍生自至少一種多未飽和單體之單元。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中衍生自至少一種多未飽和單體之單元，係衍生自至少一種之甲基丙烯酸烯丙酯，丙烯酸烯丙酯，順丁烯二酸二烯丙酯，反丁烯二酸二烯丙酯二乙烯基苯，多元醇之二或三丙烯酸酯，或者多元醇之二或三甲基丙烯酸酯。
20. 如申請專利範圍第12項之方法，其中第二芯聚合物粒子中之丙烯酸或甲基丙烯酸之C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷酯係丙烯酸丁酯。
21. 如申請專利範圍第12項之方法，其中第二中間交聯聚合物殼中之未飽和酸之鹼金屬鹽係鈉鹽。
22. 如申請專利範圍第12項之方法，其中芯／中間殼聚合物粒子之聚集，係以添加下列兩種溶液來達成：

- a. 弱鹼之水溶液；及
  - b. 弱酸之水溶液。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中之弱鹼為氫氧化鉍，及弱酸為醋酸。
24. 一種製備韌化熱塑性樹脂之方法，其包括：
- a) 以申請專利範圍第12項之方法，形成最終芯／殼聚合物摻合物；及
  - b) 在熱及剪切足以造成最終芯／殼聚合物之粒度範圍能分散成與那些在聚集劑之芯／中間殼聚合物粒子粒度相當之條件下，將最終芯／殼聚合物與熱塑性母質樹脂予以摻合。
25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中韌化熱塑性樹脂又進一步以壓出或注射模製加工成韌化物件。
26. 如申請專利範圍第24項之方法，其中熱塑性母質樹脂係氯乙烯之均聚物或共聚物。