

發明專利說明書

200520927

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93122152

※申請日期：93 年 07 月 23 日

※IPC 分類：B29C 33/60

一、發明名稱：

(中) 塑膠用脫模劑

(英) Release agent for plastics

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 羅恩有限兩合公司

(英) ROHM GMBH & CO. KG

代表人：(中) 1. 雷納 塔伯納 2. 麥可 高茲契特

(英) 1. TEUBNER, RAINER 2. GOTTSCHALK, MICHAEL

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 岡瑟 伊特曼

(英) ITTMANN, GUENTHER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/07/31 ; 103 35 577.4 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

200520927

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93122152

※申請日期：93 年 07 月 23 日

※IPC 分類：B29C 33/60

一、發明名稱：

(中) 塑膠用脫模劑

(英) Release agent for plastics

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 羅恩有限兩合公司

(英) ROHM GMBH & CO. KG

代表人：(中) 1. 雷納 塔伯納 2. 麥可 高茲契特

(英) 1. TEUBNER, RAINER 2. GOTTSCHALK, MICHAEL

地 址：(中) 德國達木士塔柯斯甘利

(英) Kirschenallee, D-64293 Darmstadt, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 岡瑟 伊特曼

(英) ITTMANN, GUENTHER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2003/07/31 ; 103 35 577.4 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於塑膠用之內部脫模劑。內部脫模劑係為可抑制該已修整、完全聚合之塑膠模製物黏附在模具上的物質或這些物質之混合物。

【先前技術】

已知悉，塑膠板可藉在具有牆壁（由玻璃板，如浮法玻璃所組成）之小室內使合適之單體及/或單體混合物聚合而製得。這些單體也可為預聚合之糊漿。

該等玻璃板通常會形成小室之地面及天花板，而且這些小室係藉由合適工具在其側邊密封，如由可耐受這些單體之物質組成的可彎曲卷邊或膠帶。

該等產品係由 Roehm GmbH & Co. KG 公司以商品名為 Plexiglas® GS 來販售。

伴隨著壓鑄聚合之已知問題係玻璃的破裂。玻璃破裂是表示完全聚合之塑膠模製物在脫模期間玻璃板會破裂。在玻璃破裂之情況中，不僅浮法玻璃之方格需換掉，製造設備也必須以手動方式來清潔，才能除去所產生之玻璃碎片。再者，也會製得不合格品之 PMMA。製造過程也會停止。所以，為了防止玻璃破裂而有許多已知之替代方案。

德國專利 DE 198 32 018 案號係揭示一可供具有由玻璃組成之內表面的模具矽烷化之方法。玻璃板之矽烷化係藉使一含有矽烷化劑之可聚合組合物進行聚合而達成。所

得之聚合物薄板可重複使用，同時該矽烷化之玻璃板係用於聚合過程。

舉例之，美國專利第 3 935 292 案號係揭示以矽酮油處理具有由玻璃組成之內表面的模具之可行性。最後，玻璃表面係以矽酮油塗覆，然後加熱至 150-350℃。在使用前可先除去任何過量之矽酮油。

此一方法有若干附屬之缺點。首先，玻璃板與塑膠間之黏附力不會改變。此舉將使玻璃板之拆卸產生問題，同時在塑膠板脫模時也會控制不好，而易於主動地自模具中滑出。所以，為了工作場所的安全而使用這些矽烷化玻璃板是有問題的。需考量的事實，若使用較少量之聚矽氧烷將無法解決這些問題，此乃因為矽氧烷層必須是全面的，也就是需粘著在一起。否則，此層將可相當快速地剝掉。特定言之，此揭示之方法可用於製造接觸性透鏡。當製得此小型模製物時，上述的考量幾乎不重要了。對照於此，尺寸在約 2 公尺*3 公尺*1 公分之塑膠板則有相當重量，所以上述之論點也就無法忽略。

起因於不充分黏附的另一缺點係，由於 PMMA 是視所用之聚合方法而定，以致於所得之 PMMA 板無平滑的表面。於水浴聚合期間，為了皺縮時不會引起塑膠從玻璃板中剝離，所以“可彎曲卷邊”將在預聚合過程後移除。若塑膠板對模具之玻璃板的黏附力不足，則水將滲透在玻璃板與塑膠之間而得到一不平滑之表面，因而導致不合格品。而且，此舉是一批次過程，也就是說，為了玻璃板之

(3)

矽烷化就需要額外的設備或工作場所。頃發現，起因於此之其他缺點是需在製造中止時安置此矽烷化之玻璃板。

爲了防止玻璃斷裂，可將一內部脫模劑加入於欲聚合之單體混合物中，所以此脫模劑係企圖防止塑膠模製物對玻璃的過度黏附。

Axel 公司製造了以 Mold Wiz int AM 121 商品名販售之脫模劑，其係用做爲 PMMA 聚合之壓鑄法中的內部脫模劑。

此試劑是由溶解於苺基醇（65 莫耳%）之三乙胺與單-及二（辛基/癸基/十二烷基）磷酸酯（含量：約 12 莫耳%）以及脂肪酸異丙酯（含量：約 11 莫耳%）所組成。

先前技藝之缺失

商品化脫模劑之缺點係具有高含量之苺基醇，其價格昂貴且易於氧化。

【發明內容】

目標及目標之達成

所以，本發明之目標係欲發現一不需要帶有缺點之增溶劑苺基醇的內部脫模劑。

內部脫模劑比熟諳此藝者已知之外部脫模劑更具優勢係因彼等可以非常低的濃度添加到欲聚合之單體混合物中。

而且，欲省略複雜之操作也是可行的，例如將脫模劑

(4)

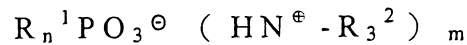
塗布到玻璃板上。

再者，所需之脫模劑在毒物學上應不具危險性。同時，彼也可有效的計量。

【實施方式】

目標之達成

頃發現，如下列通示 I 之化合物



其中：

$n=1$ 或 2

$m=2$ 或 1 且 $n+m=3$

其中若 $m=1$ ，則陽離子具有單一價的負電荷，若 $m=2$ ，則陽離子具有二價的負電荷，

R^1 =甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、或十二烷基

R^2 =甲基、乙基、丙基、異丙基或丁基，

若以 0.001 至 0.5 重量%之量使用於可聚合之單體混合物時，將可展現良好之脫模作用。

至於可聚合之單體混合物，可使用的有甲基丙烯酸甲酯及那些可與 MMA 共聚之單體。

可聚合之單體混合物係為含有乙烯系不飽和單體及/或預聚合單體的三級組合物（糊漿）。這些組合物較佳地

可包含適用於製造所謂的有機玻璃或合成玻璃之單體或糊漿。

上述存在於可聚合之單體混合物的乙烯系不飽和單體包括有乙烯酯、丙烯酸酯如丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸乙基己酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、支鏈上具有烷基取代基之經取代苯乙烯如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯、環上具有烷基取代基之經取代苯乙烯如乙基基甲苯和對-甲基苯乙烯、鹵化苯乙烯如一氯基苯乙烯、二氯基苯乙烯、三溴基苯乙烯和四溴基苯乙烯、乙烯基醚和異丙基基醚、馬來酸衍生物如馬來酐、甲基馬來酐、馬來醯亞胺、甲基醯亞胺、以及二烯類如 1,3-丁二烯和二乙烯基苯，而較佳的是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯基取代之苯乙烯、乙烯基醚、異丙基基醚以及二烯類，更佳者係甲基丙烯酸甲酯。

本發明方法的更佳具體實施例，其特徵係使用具有下列組成份之含（甲基）丙烯酸酯的樹脂做為可聚合組合物

（甲基）丙烯酸酯（A）	20-99.9 重量 %
共聚用單體（B）	0-79.9 重量 %
溶於（A）或（B）之聚合物（C）	0-70.0 重量 %
以及，相對於 100 份上述化合物之	
引發劑	0.005-5 重量 %
以及其他習知之加工助劑	0-10 重量 %

以上述之實例來說明，（甲基）丙烯酸酯係表示丙烯酸系及/甲基丙烯酸系化合物。共聚用單體是那些可與（甲基）丙烯酸酯共聚合之化合物。涵蓋其內的係上述非（甲基）丙烯酸酯之單體。可溶解於該可聚合組合物中的聚合物實例有上述單體組份之聚合物或共聚物。引發劑及加工助劑則如下文說明。

上述之單體可以混合物使用，同時也可表示稱之為糊漿的預聚合形式。

所有上述之單體都已商品化。然而，彼等也可藉由熟諳此藝者已知之方法來製備。

該等可聚合組合物可包含習知之添加劑。

經由實例說明，可提及之添加劑乃如下列：抗靜電劑、抗氧化劑、另外之脫模劑、阻燃劑、潤滑劑、染料、流動改進劑、填充劑、光安定劑及有機磷化合物如亞磷酸鹽或磷酸酯、顏料、風蝕安定劑以及增塑劑。

添加劑之使用量皆已知悉，也就是說可高至 80 重量%，較佳地高至 30 重量%，相對於總重量。若其量大於 80 重量%相對於總重量時，則該可聚合組合物之特性如加工性能將會減弱。

根據本發明，係將該可聚合組合物倒入一內表面至少某種程度上係由無機玻璃所組成之模具。

模具係表示為任何經常使用之模子。此一模具可由各種元件來組裝，其中模具的元件之一是具有玻璃表面。“至少某種程度”一詞係表示相對於該模具整個內表面的玻

璃表面比例係至少 10%，較佳地大於 30%，更佳地大於 80%。若玻璃表面比例係小於 10%時，則導因於減少玻璃斷裂之本發明優點就顯得微不足道了。

經由實例說明，較佳的模具之一包括兩個玻璃板、一個天花板及底板，彼等之側面是分開的，且可用合適之措施如膠帶或可彎曲卷邊來密封。經由實例說明，玻璃板可藉由金屬鉗結合在一起，其可具有 2 公尺*3 公尺之面積及約 2 至 20 公釐，較佳地 3 至 12 公釐的厚度。也有所謂的多重室，特別是雙室，其具有為分層之結構，中央玻璃板其在兩側上將能與可聚合組合物接觸。

用於模具材料之無機玻璃特別地包括冷卻之熔融物。其實例包括二氧化矽（ SiO_2 ）、氧化鈣（ CaO ）、氧化鈉（ Na_2O ）（有時還會帶有相當大量的三氧化硼（ B_2O_3 ））、氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氧化鉛（ PbO ）、氧化鎂（ MgO ）、氧化鋇（ BaO ）、氧化鉀（ K_2O ）以及其他添加劑。

一旦模具已注滿，就可使該可聚合組合物進行聚合以獲得模製物。本文之聚合乃表示任何熟諳此藝者已知的方法，並可依整體方式進行，例如整體聚合反應，舉例說明之，其係揭示於 Houben-Weyl 之卷 E20，部份 2（1987 年），1145 頁，以及下列等等。

聚合反應可以自由基或離子途徑進行，而以自由基聚合為較佳。其可使用熱、輻射、及引發劑，較佳地是使用可形成自由基之引發劑。聚合反應之特定條件端視所選擇之單體及引發劑系統而定，並且乃為熟諳此藝者所熟知。

較佳之引發劑有熟諳此藝者已知悉之偶氮引發劑，如 AIBN 或 1,1-偶氮雙環己烷腈，也可為過氧化合物，如甲基乙基酮過氧化物、乙醯基丙酮過氧化物、丙酮氧化物、甲基異丁基酮過氧化物、環己酮過氧化物、二苯甲醯過氧化物、過氧苯甲酸第三-丁酯、第三-丁基過氧化異丙基碳酸酯、2,5-雙（2-乙基-己醯基過氧）-2,5-二甲基己烷、第三-丁基過氧化 2-乙基己酸酯、第三-丁基過氧化 3,5,5-三甲基己酸酯、1,1-雙（第三-丁基過氧）環己烷、1,1-雙（第三-丁基過氧）3,5,5-三甲基環己烷、枯基氫過氧化物、第三-丁基氫過氧化物、二枯基過氧化物、雙（4-第三-丁基環己基）過氧二碳酸酯、二或多個上述化合物相互之混合物，以及上述之化合物與未提及但同樣也可形成自由基之化合物的混合物。

一旦製得模製物，即可脫模，亦即從模具中移除。此一步驟係視所用之模具而定，且是熟諳此藝者本身已知悉的。

舉例說明之，目前進一步發現到，一含有單壬基（30-50 重量%）與二壬基（65-70 重量%）磷酸酯之混合物與三乙胺的反應產物（皆以純物質形態使用）也具有顯著的脫模作用。此外，本發明之產物具耐酸性，此一特性可使其用於含有酸性組份，如甲基丙烯酸、丙烯酸或硬脂酸之調製物中。

本發明之化合物做為脫模劑的用途

在 MMA 壓鑄聚合期間本發明之化合物係一合適的脫模劑。其使用量係 0.001 至 7.5 重量%，相對於製造中的混合物總重量，較佳之量是 0.005 至 5 重量%，更佳地是 0.01 至 5 重量%。

1. 本發明產物之製備

先將 1600 公克之單壬基（30-50 重量%）與二壬基（65-70 重量%）磷酸酯（Zelec® UN，製造商：DU PONT 公司）之混合物裝進反應瓶中，並邊攪拌地逐滴加入 492.3 公克三乙胺。在此放熱反應期間將可達到 $> 50^{\circ}\text{C}$ 之溫度。待逐滴加入完成後，持續攪拌另外的 30 分鐘。此舉將可獲得一帶有微黃色色調之澄清反應產物。

2. 甲基丙烯酸甲酯（MMA）-PMMA 糊漿之製備

以 0.7 重量%之雙（4-第三-丁基環己基）過氧二碳酸酯處理 MMA，並邊攪拌地使此物質溶解。再邊攪拌地加熱 50%之此溶液至約 90°C 。其餘的 50% $^{\circ}\text{C}$ 則以不讓溫度超過 93°C 的方式送入該已加熱之溶液內。然後，讓反應持續至另外的約 2-3 分鐘之時間，接著將 MMA-PMMA 糊漿快速冷卻至室溫。此糊漿之聚合物含量約為 20%，且其分子量是約 170,000。

下文之實施例係使用本發明產物做為脫模劑。

實施例 1：

利用 2 個尺寸為 40x50 公分之矽酸鹽玻璃方格及一厚度在 3.6 公釐之圓形 PVC 卷邊建造一小室，並以金屬鉗將該室結合在一起。使用下列聚合混合物來注滿此室內之空間：

0.05 重量 % 之本發明化學式 1 的化合物，其中：

$$n=2$$

$$m=1$$

$$R^1 = \text{甲基}$$

$$R^1 = \text{乙基}$$

0.08 重量 % 之 2,2-偶氮雙（異丁腈）

99.87 重量 % 之 MMA-PMMA 糊漿

邊攪拌地將添加劑溶解於 MMA-PMMA 糊漿中。一旦該室密封時，就可在水浴中並於 45℃ 下進行聚合反應達 17 小時。接著移除金屬鉗及圓形卷邊，並在 115℃ 下於一加熱調節櫃內加熱此反應聚合超過 3 小時。待冷卻至室溫後，移除玻璃方格並評估丙烯酸系薄板從此玻璃方格中的脫模性能。

實施例 2（比較性實施例）：

如實施例 1 之步驟，但不添加本發明之化合物。

結果：

1. 評估該丙烯酸系薄板從矽酸鹽玻璃方格之模具中的脫模性能。

實施例 1：

在拆除圓形卷邊期間有 $2/3$ 的丙烯酸系薄板可自模具之玻璃中剝離。待從加熱調節櫃中移開後，其餘的 $1/3$ 丙烯酸系薄板也可自動地從矽酸鹽玻璃中剝離。

實施例 2（比較性實施例）：

在從加熱調節櫃中移走該小室後，自丙烯酸系薄板中使兩個矽酸鹽玻璃剝離，但其間會聽到一象徵性的（破裂）聲音，此乃表示此丙烯酸系薄板對矽酸鹽玻璃方格有顯著的黏附力。

五、中文發明摘要

發明之名稱：塑膠用脫模劑

本發明係關於單-或二烷基取代之磷酸的烷基鹽，
彼可用做為聚合物之脫模劑。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Release agent for plastics

The alkylamino salt of mono- or dialkyl-substituted
phosphoric acid can be used as release agent in
polymers.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種如式 (I) $R_n^1PO_3^{\ominus} (HN^{\oplus}-R_3^2)_m$ 之化合物在甲基丙烯酸甲酯混合物進行壓鑄聚合期間做為脫模劑之用途，其中：

R^1 =甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、或十二烷基；

R^2 =甲基、乙基、丙基、異丙基或丁基；

$n=1$ 或 2 ；

$m=2$ 或 1 。

2. 一種如式 I 之化合物做為脫模劑的用途，其用量為 $0.01-5.0$ 重量%，以該可聚合單體或該單體混合物之重量計。

3. 一種藉使用如式 I 之化合物所製造的塑膠模製物。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無