



(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 I602871 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：103100754

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C08L43/02 (2006.01)* *C08L37/00 (2006.01)*
C08L33/04 (2006.01) *C08F230/02 (2006.01)*
C08F220/10 (2006.01) *C08F224/00 (2006.01)*
C09K21/14 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/18 日本 2013-029066
 2013/07/03 日本 2013-140219

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

(72)發明人：阿部達 ABE, TORU (JP)；中原淳裕 NAKAHARA, ATSUHIRO (JP)；小西啓之
 KONISHI, HIROYUKI (JP)；小澤宙 OZAWA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：丁國隆

(56)參考文獻：

EP 1479746A2

US 2013/0001483A1

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

成形體

MOLDED ARTICLE

(57)摘要

一種共聚物，其係含有源自甲基丙烯醯氧甲基膦酸二乙酯、2-甲基丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯等膦酸酯系單體(1)之結構單元(I)；及源自甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸三級丁酯等自由基聚合性單體(2)之結構單元(II)，且相對於共聚物之質量，源自前述膦酸酯系單體(1)之磷原子之含量為 2.0~6.0 質量%；一種含有該共聚物之成形體。

Copolymer comprising a structure unit (I) derived from phosphonate monomer (1) such as diethyl methacryloyloxy methyl phosphate, diethyl 2-methacryloyloxy ethyl phosphate, and a structure unit (II) derived from radical polymerizable monomer (2) such as methacrylic acid, acrylic acid, tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-8-yl methacrylate, t-butyl methacrylate, wherein the content of phosphorus atom derived from the phosphonate monomer (1) is 2.0 to 6.0% by mass relative to the mass of the copolymer. Molded article comprises the copolymer.

發明摘要

※ 申請案號：103100754

※ 申請日：103/01/09

※IPC 分類：

C08L 43/02 (2006.01)
C08L 37/00 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08F 224/00 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

成形體

MOLDED ARTICLE

【中文】

一種共聚物，其係含有源自甲基丙烯醯氧甲基膦酸二乙酯、2-甲基丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯等膦酸酯系單體(1)之結構單元(I)；及源自甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸三級丁酯等自由基聚合性單體(2)之結構單元(II)，且相對於共聚物之質量，源自前述膦酸酯系單體(1)之磷原子之含量為2.0～6.0質量%；一種含有該共聚物之成形體。

【英文】

Copolymer comprising a structure unit (I) derived from phosphonate monomer (1) such as diethyl methacryloyloxy methyl phosphate, diethyl 2-methacryloyloxy ethyl phosphate, and a structure unit (II) derived from radical polymerizable monomer (2) such as methacrylic acid, acrylic acid, tricyclo[5.2.1.0^{2,6}] decane-8-yl methacrylate, t-butyl methacrylate, wherein the content of phosphorus atom derived from the phosphonate monomer (1) is 2.0 to 6.0 % by mass relative to the mass of the copolymer. Molded article comprises the copolymer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

成形體

MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種透明性及難燃性優良，且具有高玻璃轉移溫度之共聚物、及含有所述共聚物之成形體。

【先前技術】

【0002】透明性優良之樹脂係常用於光學材料、照明材料、看板(招牌)、裝飾構件等用途。在此等用途中，有要求難燃性。

作為提高樹脂之難燃性的方法，在樹脂中摻混有鹼性碳酸鎂等無機化合物的樹脂組成物已廣為人知(例如參照專利文獻1)。然而，一般而言，所述樹脂組成物具有低透明性，因此並不適用於光學材料等要求高透明性的用途。

【0003】作為提高難燃性的其他方法，摻有磷酸酯或含鹵素縮合磷酸酯的樹脂組成物已廣為人知(例如參照專利文獻2、3、4)。然而，此等樹脂組成物隨著逐漸使用，摻混之磷酸酯或含鹵素縮合磷酸酯會在表面析出，而引起表面白化或難燃性降低。再者，摻有含鹵素縮合磷酸酯的樹脂組成物可能會在燃燒時產生具毒性或金屬腐蝕性的鹵素氣體。

【0004】此外，已提案一種將磷酸酯系單體或磷酸酯系單體與(甲基)丙烯酸烷酯共聚合而成的共聚物(參照專利文獻5及6、非專利文獻1及2)。然而，為提高此等共聚物之難燃性，需增加磷酸酯系單體或磷酸酯系單體之共聚合比例，其結果，導致所得共聚物之玻璃轉移溫度下降，因此並不適用於高溫下使用的用途。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開昭61-141759號公報

[專利文獻2]日本特開昭59-41349號公報

[專利文獻3]日本特開平9-302191號公報

[專利文獻4]日本特開平9-169882號公報

[專利文獻5]日本特開平10-77308號公報

[專利文獻6]日本特開2003-137915號公報

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]Polymer Degradation and Stability, Vol. 70, 2000, p425-436.

[非專利文獻2]Polymer Degradation and Stability, Vol. 74, 2001, p441-447.

[非專利文獻3]Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1988, Vol. 26, p1791-1807.

[非專利文獻4]Polymer Degradation and Stability, 2002, Vol. 77, p227-233.

[非專利文獻5]Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, Vol. 49, 2008-2017

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】本發明之目的在於提供一種透明性及難燃性優良，且具有高玻璃轉移溫度之共聚物。

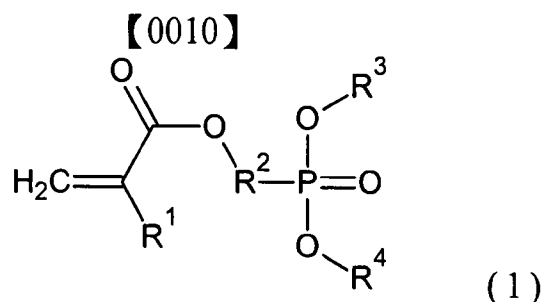
[解決課題之手段]

【0008】為達成前述目的而進行研究的結果，終至完成包含以下形態的本發明。

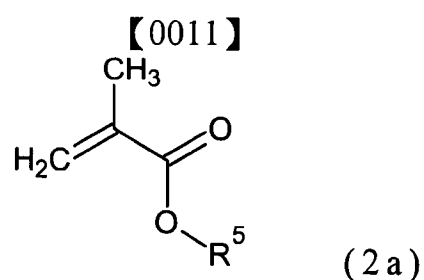
【0009】[1]一種共聚物，其係含有：源自式(1)所示之磷酸酯系單體之結構單元(I)；及

源自選自包含甲基丙烯酸、丙烯酸、式(2a)所示之自由基聚合性單體、式(2b)所示之自由基聚合性單體及式(2c)所示之自由基聚合性單體之群組中的至少一種自由基聚合性單體(2)之結構單元(II)，且

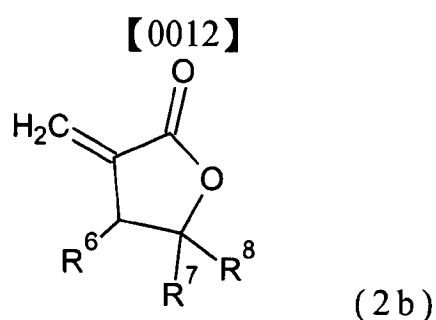
相對於共聚物之質量，源自式(1)所示之磷酸酯系單體之磷原子之含量為2.0～6.0質量%；



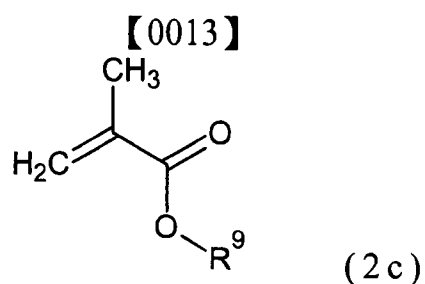
(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數1～4之伸烷基， R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數1～10之烷基)；



(式(2a)中， R^5 表示多環脂肪族烴基或經烷基取代之單環脂肪族烴基)；



(式(2b)中， R^6 及 R^7 分別獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基， R^8 表示碳數1~10之烷基)；



(式(2c)中， R^9 表示 $-\text{CH}_2\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{CHR}^{10}-\text{CHR}^{11}\text{R}^{12}$ 或 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{13}$ ， R^{10} 、 R^{11} 及 R^{13} 分別獨立地表示碳數1~3之烷基， R^{12} 表示氫原子或碳數1~3之烷基)。

【0014】[2]如[1]之共聚物，其中相對於總結構單元之質量，結構單元(II)的量為5~60質量%。

[3]如[1]或[2]之共聚物，其中前述 R^5 為降莖基、異莖基、三環癸基、二環戊二烯基、金剛烷基、或4-三級丁基環己基。

[4]一種成形體，其係含有如前述[1]至[3]中任一項之共聚物。

[發明之效果]

【0015】本發明之共聚物及成形體由於透明性及難燃性優良，而且具有高玻璃轉移溫度，因此在要求耐熱性的領域中均可使用。相較於僅由磷酸酯系單體(1)構成的聚合物，本發明之共聚物及成形體之在燃燒時所生成之碳化物(炭，char)的量特別多。炭可抑制導熱或燃燒氣體的擴散，而提升難燃效果。茲推定碳化物(炭)生成量之增加係組合磷酸酯系單體(1)與自由基聚合性單體(2)所產生的相乘效果。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0016】本發明之共聚物係含有結構單元(I)及結構單元(II)。

【0017】結構單元(I)係源自式(1)所示之磷酸酯系單體(以下有稱作「磷酸酯系單體(1)」)。

式(1)中之 R^1 係表示氫原子或甲基。

式(1)中之 R^2 係表示碳數1~4之伸烷基。伸烷基為2價之烴基。作為伸烷基，可列舉例如伸甲基、伸乙基、伸丙基(trimethylene)、伸丙基(propylene)(別名：丙烷-1,2-二基)、伸丁基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基等。此等當中基於經濟性觀點，較佳為伸甲基或伸乙基。

【0018】式(1)中之 R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1~10 之烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、2-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、異己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。

【0019】作為磷酸酯系單體(1)之具體例，可列舉甲基丙烯醯氧甲基膦酸二乙酯、2-甲基丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯、1-甲基丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯、3-甲基丙烯醯氧丙基膦酸二甲酯、2-甲基丙烯醯氧丙基膦酸二甲酯、4-甲基丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯、3-甲基丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯、2-甲基丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯；丙烯醯氧甲基膦酸二乙酯、2-丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯、3-丙烯醯氧丙基膦酸二甲酯、2-丙烯醯氧丙基膦酸二甲酯、4-丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯、3-丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯、2-丙烯醯氧丁基膦酸二甲酯等。此等當中，基於提升共聚物之難燃性觀點，較佳為甲基丙烯醯氧甲基膦酸二乙酯及 2-甲基丙烯醯氧乙基膦酸二乙酯。此等磷酸酯系單體(1)可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0020】本發明之共聚物所含之結構單元(I)的量，基於兼具難燃性與耐熱性觀點，相對於共聚物所含之總結構單元之莫耳數，較佳為 15~28 莫耳%，更佳為 18~26 莫耳%。使結構單元(I)之含量為 15 莫耳%以上，難燃性提高，該含量增加時雖有共聚物之難燃性提高之傾向，惟大於 28 莫耳%時，則有該共聚物之玻璃轉移溫度下降之傾向。理所當然地，當組合使用 2 種以上磷酸酯系單體(1)

時，上述源自膦酸酯系單體(1)之結構單元(I)之含量係所述2種以上源自膦酸酯系單體(1)之結構單元之含量的合計。

【0021】就本發明之共聚物，相對於共聚物之質量，源自膦酸酯系單體(1)之磷原子之含量較佳為2.0～6.0質量%，更佳為2.5～5.0質量%。

【0022】結構單元(II)係源自選自包含甲基丙烯酸、丙烯酸、式(2a)所示之自由基聚合性單體(以下有稱作「自由基聚合性單體(2a)」)、式(2b)所示之自由基聚合性單體(以下有稱作「自由基聚合性單體(2b)」)及式(2c)所示之自由基聚合性單體(以下有稱作「自由基聚合性單體(2c)」)之群組中的至少一種自由基聚合性單體(2)。

【0023】式(2a)中， R^5 係表示多環脂肪族烴基或經烷基取代之單環脂肪族烴基。經烷基取代之單環脂肪族烴基中的烷基較佳為甲基、異丙基、三級丁基等碳數1～4之烷基。

作為多環脂肪族烴基，可列舉例如降莖基、異莖基、三環癸基、二環戊二烯基、金剛烷基、葑基、十氫萘基等。此等當中，較佳為降莖基、異莖基、三環癸基、二環戊二烯基、金剛烷基。

作為經烷基取代之單環脂肪族烴基，可列舉例如4-甲基環己基、2-甲基環己基、4-異丙基環己基、2-異丙基環己基、4-三級丁基環己基、2-三級丁基環己基等。此等當中，較佳為4-三級丁基環己基。

【0024】作為自由基聚合性單體(2a)之具體例，可列

舉甲基丙烯酸-4-甲基環己酯、甲基丙烯酸-2-甲基環己酯、甲基丙烯酸-4-異丙基環己酯、甲基丙烯酸-2-異丙基環己酯、甲基丙烯酸-4-三級丁基環己酯、甲基丙烯酸-2-三級丁基環己酯等經甲基丙烯酸烷基取代之單環脂肪族烴酯；甲基丙烯酸-2-降莧酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-降莧酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-降莧酯、甲基丙烯酸-2-異莧酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-異莧酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-異莧酯、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸-8-甲基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸-8-乙基-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸-2-葑酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-葑酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-葑酯、甲基丙烯酸十氫萘-1-酯、甲基丙烯酸十氫萘-2-酯等甲基丙烯酸多環脂肪族烴酯；等。此等當中，較佳為甲基丙烯酸-2-降莧酯、甲基丙烯酸-2-異莧酯、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-3,8-二烯酯、甲基丙烯酸-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸-4-三級丁基環己酯，基於得手容易度觀點，更佳為甲基丙烯酸-2-異莧酯或甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯。

【0025】式(2b)中之R⁶及R⁷分別獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基，R⁸係表示碳數1~10之烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正己基、2-乙基己基等。

【0026】作為自由基聚合性單體(2b)之具體例，可列舉5-甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、4,5-二甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、5,5-二甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、5-乙基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、5-癸基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮等。此等當中，基於合成容易度觀點，較佳為5-甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮。

【0027】式(2c)中， R^9 表示 $-\text{CH}_2\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{CHR}^{10}-\text{CHR}^{11}\text{R}^{12}$ 或 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{13}$ ， R^{10} 、 R^{11} 及 R^{13} 分別獨立地表示碳數1~3之烷基， R^{12} 表示氫原子或碳數1~3之烷基。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基。

【0028】作為自由基聚合性單體(2c)之具體例，可列舉甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸二級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸-1-甲基丁酯、甲基丙烯酸-2-甲基丁酯、甲基丙烯酸-1,1-二甲基丙酯、甲基丙烯酸-1,3-二甲基丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基丁酯、甲基丙烯酸-2-甲基戊酯等。此等當中，基於得手容易性、耐熱性高觀點，較佳為甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸二級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯，更佳為甲基丙烯酸三級丁酯。

【0029】此等自由基聚合性單體(2)可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0030】自由基聚合性單體(2a)、(2b)或(2c)較佳為燃燒時酯鍵分解而易於轉換成甲基丙烯酸或丙烯酸的單體。甲基丙烯酸或丙烯酸雖有使共聚物之吸水性些微降低之傾向，但有提高共聚物之耐熱性的傾向。自由基聚合

性單體(2a)或(2b)有降低共聚物之吸水性的傾向。又，自由基聚合性單體(2a)或(2b)有提高共聚物之玻璃轉移溫度的傾向，自由基聚合性單體(2c)有不使共聚物之玻璃轉移溫度降低的傾向。當組合使用甲基丙烯酸或丙烯酸、與自由基聚合性單體(2a)或(2b)時，所得共聚物有兼具低吸水性與高耐熱性的傾向而較佳。

【0031】本發明之共聚物所含之結構單元(II)，相對於共聚物之質量，其下限量較佳為3質量%，更佳為5質量%，再佳為10質量%，特佳為12質量%；相對於共聚物之質量，其上限量較佳為80質量%，更佳為60質量%，再佳為40質量%。如提高結構單元(II)之含量時，有共聚物之玻璃轉移溫度提高之傾向。理所當然地，當組合使用2種以上自由基聚合性單體(2)時，結構單元(II)之含量係所述2種以上源自自由基聚合性單體(2)之結構單元之含量的合計。

【0032】本發明之共聚物還可具有源自膦酸酯系單體(1)及自由基聚合性單體(2)以外的自由基聚合性單體(以下有稱作「自由基聚合性單體(3)」)之結構單元(III)。作為自由基聚合性單體(3)，可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯等乙烯芳香族烴；乙烯環己烷、乙烯環戊烷、乙烯環己烯、乙烯環庚烷、乙烯環庚烯、乙烯降莖烯等乙烯脂環族烴；順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、伊康酸等烯性不飽和二羧酸；乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-辛烯等烯烴；丁二烯、異戊二烯、香葉烯等共軛二烯；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯

腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸二級丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸十五基酯、丙烯酸十二基酯等丙烯酸烷酯；丙烯酸-2-羥乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五基酯、甲基丙烯酸十二基酯等甲基丙烯酸烷酯；甲基丙烯酸-2-羥乙酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯；(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環庚酯等(甲基)丙烯酸之未取代單環脂肪族烴酯；甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸苯酯等(甲基)丙烯酸芳基酯；(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸芳烷酯；2-乙烯基呋喃、2-異丙烯基呋喃、2-乙烯基苯并呋喃、2-異丙烯基苯并呋喃、2-乙烯基二苯并呋喃、2-乙烯基噻吩、2-異丙烯基噻吩、2-乙烯基二苯并噻吩、2-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、2-異丙烯基吡啶、2-乙烯基苯并吡啶、3-乙烯基異吡啶、3-異丙烯基異吡啶、2-乙烯基噻唑、2-乙烯基咪唑、4(5)-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑啉、2-乙烯基苯并咪唑、5(6)-

乙烯基苯并咪唑、5-異丙烯基吡唑、2-異丙烯基-1,3,4-噁二唑、乙烯基四唑、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-異丙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、3-異丙烯基吡啶、2-乙烯基喹啉、2-異丙烯基喹啉、4-乙烯基喹啉、4-乙烯基嘧啶、2,4-二甲基-6-乙烯基-S-三吡、3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、4-甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、4-癸基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮等烯性不飽和雜環式化合物；甲基丙烯醯氧甲基磷酸二甲酯、2-甲基丙烯醯氧基-1-甲基乙基磷酸酯等具烯性不飽和基之磷酸酯等。此等當中，較佳為甲基丙烯酸烷酯及丙烯酸烷酯，更佳為甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸甲酯。

此等自由基聚合性單體(3)可單獨使用1種或組合2種以上使用。此外，「(甲基)丙烯基」係意指「甲基丙烯基或丙烯基」。

【0033】本發明之共聚物所含之結構單元(III)的量，基於耐熱性與難燃性之平衡，相對於共聚物之質量，較佳為65質量%以下，更佳為60質量%以下，再佳為50質量%以下，特佳為45質量%以下。理所當然地，當組合使用2種以上自由基聚合性單體(3)時，結構單元(III)之含量係所述2種以上源自自由基聚合性單體(3)之結構單元之含量的合計。

【0034】本發明之共聚物所含之各結構單元的量可藉由¹H-NMR測定來定量。此外，若在¹H-NMR測定中因峰重疊等導致定量困難時，亦可使用熱分解氣相層析測定來定量。

[illegible]

[5.2.1.0^{2,6}]癸酯/甲基丙烯酸三級丁酯/2-甲基丙烯酸酯氧乙基膦酸二乙酯共聚物等。

【0036】本發明之共聚物的玻璃轉移溫度較佳為90～180℃，更佳為100～165℃。玻璃轉移溫度過低時共聚物之耐熱性不足，玻璃轉移溫度過高時則共聚物會變脆。此外，玻璃轉移溫度係依據JIS K7121所測得之值。即，在將本發明之共聚物一度升溫至230℃，接著冷卻至室溫，其後在以10℃/分鐘由室溫升溫至230℃的條件下，以差示掃描熱量測定法測定DSC曲線，並由第2次升溫時所測定之DSC曲線求出中間點玻璃轉移溫度，將其作為本發明之玻璃轉移溫度。

【0037】本發明之共聚物之使用厚度3.0～3.2mm之試片的UL94V試驗的難燃性指標較佳為V-1以上，更佳為V-0。

【0038】本發明之共聚物的重量平均分子量較佳為5萬～100萬，更佳為7萬～50萬，特佳為8萬～30萬。重量平均分子量處於此範圍時，共聚物之成形性、得自該共聚物的成形體之耐衝擊性或韌性等良好。

【0039】本發明之共聚物的重量平均分子量/數量平均分子量的比(以下有將此比稱作「分子量分布」)較佳為1.1～10.0，更佳為1.5～5.0，特佳為1.6～3.0。分子量分布處於此範圍時，共聚物之成形性、由該共聚物所得之成形體之耐衝擊性或韌性等良好。

此外，重量平均分子量及分子量分布係以GPC(膠透層析)所測定之標準聚苯乙烯換算之值。

所述重量平均分子量及分子量分布可藉由調整聚合起始劑及鏈轉移劑的種類或量等來控制。

【0040】本發明之共聚物可藉由共聚合對應前述結構單元含量之比例的磷酸酯系單體(1)及自由基聚合性單體(2)、以及視需求而定之自由基聚合性單體(3)而得。共聚合方法無特別限制，可列舉例如乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法或溶液聚合法等。又，如單元流延(cell cast)聚合法等的反應成形法由於可減少成形時對共聚物所施予的熱，可獲得黃色指數較小的成形體而較佳。共聚合可在聚合起始劑存在下，於既定溫度下起始。此外，可視需求使用鏈轉移劑，來調節所得共聚物之重量平均分子量等。

【0041】作為用以獲得本發明之共聚物之原料的磷酸酯系單體(1)、自由基聚合性單體(2)及自由基聚合性單體(3)之光路長10mm的黃色指數較佳為2以下，更佳為1以下。所述黃色指數若比較小，則可抑制所得共聚物之著色。

此外，上述黃色指數係以依據JIS Z8722所測得之值為基礎，並依據JIS K7373所算出之黃色度之值。

【0042】製造本發明之共聚物時所使用的聚合起始劑只要為可產生反應性自由基者則不特別限定。可列舉例如三級己基過氧異丙基單碳酸酯、三級己基過氧-2-乙基己酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧-2-乙基己酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級己酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸三級己酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧新癸酸酯、1,1-雙(三級己基過氧)環己烷、過氧化苯甲

醯基、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、過氧化月桂醯基等有機過氧化物；2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等偶氮化合物；過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鈉等過硫酸鹽。此等當中，較佳為偶氮化合物。此等聚合起始劑可單獨使用1種或組合2種以上使用。又，聚合起始劑之添加量或添加方法等只要根據目的適當設定即可，並未特別限定。舉例言之，相對於總單體100質量份，聚合起始劑的量較佳為0.0001~0.2質量份之範圍，更佳為0.001~0.1質量份之範圍。理所當然地，當組合使用2種以上聚合起始劑時，上述聚合起始劑的量係所述2種以上聚合起始劑的量的合計。

【0043】作為製造本發明之共聚物時所使用的鏈轉移劑，可列舉正辛硫醇、正十二硫醇、三級十二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、乙二醇雙硫丙酸酯、丁二醇雙硫乙二醇酯、丁二醇雙硫丙酸酯、己二醇雙硫乙二醇酯、己二醇雙硫丙酸酯、三羥甲基丙烷參-(β -硫丙酸酯)、新戊四醇四硫丙酸酯等烷基硫醇類； α -甲基苯乙烯二聚物；萜品油烯等。此等當中，較佳為正辛硫醇、正十二硫醇等單官能烷基硫醇。此等鏈轉移劑可單獨使用1種或組合2種以上使用。相對於總單體100質量份，鏈轉移劑之用量較佳為0.01~1質量份，更佳為0.02~0.8質量份，再佳為0.03~0.6質量份。理所當然地，當組合使用2種以上鏈轉移劑時，上述聚合起始劑的量係所述2種以上鏈轉移劑的量的合計。

【0044】在磷酸酯系單體(1)、自由基聚合性單體(2)及屬任意成分的自由基聚合性單體(3)的共聚合中，可將製造共聚物所需之物質全體混合並予以供給至反應器，亦可將製造共聚物所需之物質個別供給至反應器，較佳為將製造共聚物所需之物質全體混合並予以供給至反應器。所述混合較佳在氮氣等的惰性氣體環境中進行。

【0045】進行共聚合時之溫度較佳為 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。此外，進行共聚合之時間係與反應規模有關，而基於經濟性觀點，較佳為 $0.1\sim 20$ 小時，更佳為 $0.5\sim 10$ 小時。此外，共聚合較佳在氮氣等的惰性氣體環境中進行。

【0046】共聚合結束後，可依循周知方法將未反應之單體及溶劑去除。又，為容易成形共聚物，亦可用周知方法予以粉粒化、丸粒化等。

【0047】本發明中，亦可視需求地對共聚物添加各種添加劑。作為添加劑，可列舉抗氧化劑、抗熱劣化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、潤滑劑、脫模劑、高分子加工助劑、耐衝擊性改質劑、有機色素、光擴散劑、消光劑、螢光體、抗靜電劑、難燃劑、塑化劑、無機填料、纖維等。此類各種添加劑之摻混量可在不損及本發明效果的範圍內適當決定。相對於共聚物及視需求所添加之其他聚合物的合計量100質量份，各添加劑之摻混量分別較佳為 $0.001\sim 5$ 質量份，更佳為 $0.01\sim 1$ 質量份。

【0048】抗氧化劑係在氧存在下其單質對樹脂之抗氧化劣化具有效果者。可列舉例如磷系抗氧化劑、受阻酚

系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等。此等抗氧化劑可單獨使用1種或組合2種以上使用。此等當中，基於防止著色所致之光學特性劣化的效果觀點，較佳為磷系抗氧化劑或受阻酚系抗氧化劑，更佳併用磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑。

若併用磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑時，其比例不特別限制，以磷系抗氧化劑/受阻酚系抗氧化劑之質量比計，較佳為1/5～2/1，更佳為1/2～1/1。

【0049】作為磷系抗氧化劑，可列舉2,2-亞甲雙(4,6-二-三級丁基苯基)辛基亞膦酸酯(ADEKA公司製；商品名：ADK Stab HP-10)、參(2,4-二-三級丁基苯基)亞膦酸酯(BASF公司製；商品名：IRUGAFOS168)等。

【0050】作為受阻酚系抗氧化劑，可列舉新戊四醇基-肆[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸酯](BASF公司製；商品名IRGANOX1010)、十八基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥苯基)丙酸酯(BASF公司製；商品名IRGANOX1076)等。

【0051】抗熱劣化劑係藉由捕捉在實質上無氧狀態下暴露於高熱時所產生的聚合物自由基來防止共聚物之熱劣化者。

作為該抗熱劣化劑，可列舉2-三級丁基-6-(3'-三級丁基-5'-甲基-羥苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名SUMILIZER GM)、2,4-二-三級戊基-6-(3',5'-二-三級戊基-2'-羥基- α -甲基苯甲基)苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名SUMILIZER GS)等。

【0052】紫外線吸收劑係具有吸收紫外線能力的化合物。紫外線吸收劑係所謂主要具有將光能轉變為熱能之機能的化合物。

作為紫外線吸收劑，可列舉二苯基酮類、苯并三唑類、三吡類、苯甲酸酯類、水楊酸酯類、氰基丙烯酸酯類、草酸苯胺化物類、丙二酸酯類、甲脒類等，較佳為苯并三唑類、苯胺化物類。此等可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0053】作為苯并三唑類，可列舉2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(Ciba Specialty Chemicals公司製；商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)酚(BASF公司製；商品名TINUVIN234)等。

作為苯胺化物類，可舉出2-乙基-2'-乙氧基-草酸苯胺化物(Clariant Japan公司製；商品名Sanduvor VSU)等。

此等紫外線吸收劑當中，基於有效抑制紫外線暴露所致之共聚物的劣化觀點，最佳使用苯并三唑類。

【0054】光安定劑係所謂主要具有可捕捉因光引起氧化而生成的自由基的化合物。作為較佳之光安定劑，可列舉具2,2,6,6-四烷基吡啶骨架之化合物等的受阻胺類。

【0055】作為潤滑劑，可列舉硬脂酸、二十二烷酸、硬脂醯胺酸、亞甲雙硬脂醯胺、羥基硬脂酸三甘油酯、石蠟、酮蠟、辛醇、硬化油等。

【0056】脫模劑係具有易於使成形體自模具脫模之機能的化合物。作為脫模劑，可列舉鯨蠟醇、硬脂醇等高

級醇類；硬脂酸單甘油酯、硬脂酸雙甘油酯等高級脂肪酸甘油酯等。本發明中，作為脫模劑，係以併用高級醇類與脂肪酸單甘油酯為佳。當併用高級醇類與脂肪酸單甘油酯時，其比例不特別限制，高級醇類/脂肪酸單甘油酯之質量比較佳為2.5/1～3.5/1，更佳為2.8/1～3.2/1。

【0057】高分子加工助劑係在成形共聚物時，對厚度精確度及薄膜化發揮效果的化合物。高分子加工助劑一般而言係可利用乳化聚合法而製造之具有0.05～0.5 μm 之粒徑的聚合物粒子。

該聚合物粒子可為包含單一組成比及單一極限黏度之聚合物的單層粒子，亦可為包含組成比或極限黏度不同的2種以上聚合物的多層粒子。其中，可舉出內層含有具小於5dl/g之極限黏度的聚合物層、外層含有具5dl/g以上之極限黏度的聚合物層的雙層結構粒子作為較佳實例。高分子加工助劑本身整體的極限黏度較佳為3～6dl/g。

【0058】作為耐衝擊性改質劑，可列舉包含丙烯酸系橡膠或者二烯系橡膠作為芯層成分的芯殼型改質劑；包含複數種橡膠粒子的改質劑等。

【0059】作為有機色素，較佳使用具有可將對共聚物有害的紫外線轉變為可見光線之機能的化合物。

作為光擴散劑或消光劑，可列舉玻璃微粒、聚矽氧烷系交聯微粒、交聯聚合物微粒、滑石、碳酸鈣、硫酸鋇等。

作為螢光體，可列舉螢光顏料、螢光染料、螢光白色染料、螢光增白劑、螢光漂白劑等。

【0060】作為抗靜電劑，可舉出例如硝酸硬脂醯胺丙基二甲基- β -羥乙基銨等。

【0061】作為難燃劑，可列舉例如四溴雙酚A、十溴二苯基氧化物、溴化聚碳酸酯等有機鹵素系難燃劑；氧化銻、氫氧化鋁、硼酸鋅、磷酸、正磷酸酐、磷酸三甲苯酯、羥甲基二乙基磷酸酯、以4,4'-雙(二苯基磷氧基)-1,1'-聯苯為主成分之聯苯-4,4'-二醇/酚/三氯氧磷之反應生成物(如ADEKA公司製FP800)等的非鹵素系難燃劑等。

【0062】作為塑化劑，可列舉例如磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸三苯酯、磷酸三乙基苯酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸單苯基二甲苯酯、磷酸二苯基單二甲苯酯、磷酸單苯基二(二甲苯)酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯等磷酸三酯系塑化劑；鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸二-2-乙基乙酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸十八酯、鄰苯二甲酸丁基苯甲酯等鄰苯二甲酸酯系塑化劑；油酸丁酯、甘油單油酸酯等脂肪酸一元酸酯系塑化劑；二元醇酯系塑化劑；羥酸酯系塑化劑等。

【0063】又作為塑化劑，可列舉鯊烷(別名：2,6,10,15,19,23-六甲基二十四烷、 $C_{30}H_{62}$ 、 $M_w=422.8$)、流動石蠟(白油、JIS-K-2231所規定之ISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、ISO VG8及ISO VG21等)、聚異丁烯、氫化聚丁二烯、氫化聚異戊二烯等。此等當中，較佳為鯊烷、流動石蠟及聚異丁烯。

【0064】作為無機填料，可列舉例如碳酸鈣、滑石、碳黑、氧化鈦、氧化矽、黏土、硫酸鋇、碳酸鎂等。

作為纖維，可列舉玻璃纖維、碳纖維等。

【0065】本發明之成形體係含有本發明之共聚物。本發明之成形體，就其製法不特別限定，可藉由例如T字模法(層壓法、共擠製法等)、充氣法(共擠製法等)、壓縮成形法、吹塑成形法、壓光成形法、真空成形法、射出成形法(嵌入法、二色法、加壓法、抽核(core back)法、三明治法等)等熔融成形法以及溶液流延法等進行成形而得到本發明之共聚物。此外，本發明之成形體可藉由如單元流延聚合法等的反應成形法，亦即同時進行單體混合物之聚合反應與成形而得。此等成形方法當中，基於生產性高、成本等方面，較佳為T字模法、充氣法、射出成形法、單元流延聚合法。

【0066】此外，在製得本發明之成形體之際，成形可進行複數次。舉例來說，可將本發明之共聚物成形而得到粒狀成形體後，將所述粒狀成形體進一步成形而作成所欲形狀之成形體。

【0067】在本發明之成形體的製造當中，在不損及本發明效果的範圍內，亦可對本發明之共聚物混合其他聚合物而成形。作為所述其他聚合物，可列舉聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降莖烯等聚烯烴樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、高衝擊性聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等苯乙烯系樹

脂；甲基丙烯酸甲酯系聚合物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯樹脂；尼龍6、尼龍66、聚醯胺彈性體等聚醯胺；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚縮醛、聚偏二氟乙烯、聚胺基甲酸酯、改質聚苯醚、聚苯硫醚、聚矽氧改質樹脂；丙烯酸橡膠、聚矽氧橡膠；SEPS、SEBS、SIS等苯乙烯系熱塑性彈性體；IR、EPR、EPDM等烯烴系橡膠等。

【0068】此外，在本發明之成形體的製造當中，在不損及本發明效果的範圍內，尚可視需求加入各種添加劑。

【0069】本發明之成形體可用於積層體的製造。積層體可為僅積層本發明之成形體而得者，亦可為積層本發明之成形體與其他素材而得者。

積層體之製作法不特別限制。可列舉例如將2種以上聚合物同時擠製成形之方法(共擠製法)；將2種以上成形體用熱、超音波、高頻等予以熔著之方法(熔著法)；將2種以上之成形體以紫外線硬化性黏著劑、熱硬化性黏著劑、放射線硬化性黏著劑等予以黏著之方法(黏著法)；將薄片或薄膜等固定於模具內並對其澆注熔融之聚合物而成形之方法(嵌入成形法)；利用化學蒸鍍或物理蒸鍍堆積其他基材之方法(蒸鍍法)；塗布含其他基材之塗料而形成膜之方法(塗布法)等。此外，在熔著法或黏著法中，可對待熔著的面或待黏著的面，在熔著或黏著前，用周知底漆施予表面處理、或施予電暈放電處理、電漿處理等。

【0070】與本發明之成形體積層的其他素材沒有特別的限制，可依據積層體的用途適當選定。將積層體作為光學零件之情況下的其他素材不特別限制，可列舉例如硬塗材料、抗反射材料、液晶、環狀烯烴系開環聚合物或其氫化物、環狀烯烴系加成聚合物、脂肪族系烯烴樹脂、丙烯酸系聚合物、聚碳酸酯系樹脂、液晶聚合物、鈉玻璃、石英玻璃等。

【0071】就本發明之成形體或含該成形體之積層體，可對其表面實施印刷、或利用切削加工或壓花加工等對表面賦形。經過印刷或賦形後，以嵌入成形法等使其與其他素材積層，則藉由印刷或賦形而形成的文字、圖樣、凹凸等便封入於本發明之成形體與其他素材之間。本發明之成形體由於透明性優良，可鮮明地觀察到封入之文字、圖樣、凹凸等。

【0072】本發明之成形體較佳為薄膜或薄片。一般而言薄膜係指厚度0.005mm以上0.25mm以下之平面狀成形體，薄片則指厚度大於0.25mm之平面狀成形體。

【0073】本發明之共聚物及成形體由於透明性、難燃性、耐熱性優良，可於光學領域、食品領域、醫療領域、汽車領域、電氣・電子領域等的多重領域中加以利用，係有用於例如光學機器(顯微鏡、雙筒望遠鏡、相機等)用之各種光學構件(探測器、濾光片、稜鏡、菲涅耳透鏡等)、顯示機器(電視、觸控面板、個人電腦、行動終端等)用之各種光學構件(導光薄膜・薄片、相位差薄膜・薄片、偏光薄膜・薄片、偏光板保護薄膜・薄片、光

擴散薄膜・薄片、稜鏡薄膜・薄片、反射薄膜・薄片、抗反射薄膜・薄片、視角放大薄膜・薄片、防眩薄膜・薄片、增亮薄膜・薄片、前面板等)、光開關、光連接器等光學構件；燈罩等照明構件等。再者，亦有用於住屋用零件(屋頂、窗、簷邊落水溝、壁等)、回反射薄膜・薄片、農業用薄膜・薄片、看板(招牌)、裝飾構件等在屋外使用的用途。

[實施例]

【0074】以下，示出實施例及比較例對本發明更具體地加以說明。此外，本發明不受以下實施例所限制。又，本發明係包含任意組合供表示至此所述之特性值、形態、製法、用途等技術特徵的事項而成的所有形態。

【0075】實施例及比較例之物性值的測定等係依以下方法實施。

【0076】[共聚物之組成分析]

裝置：核磁共振裝置(Bruker公司製ULTRA SHIELD 400 PLUS)

溶媒：重氯仿

測定核種： ^1H

測定溫度：室溫

累計次數：64次

【0077】[重量平均分子量、分子量分布]

實施例及比較例中所得之共聚物之重量平均分子量及分子量分布係基於採用膠透層析(GPC)之測定，並以聚苯乙烯換算值來求得。於此，係使用TOSOH股份有限公

司製 HLC-8320(品號)作為 GPC 裝置，使用 2 根 TOSOH 股份有限公司製 TSKgel SuperMultipore HZM-M 與 1 根 SuperHZ4000 串聯連結而成者作為管柱。

洗提液：四氫呋喃

洗提液流量：0.35ml/分鐘

管柱溫度：40℃

檢量線：使用標準聚苯乙烯 10 點所作成

【0078】[玻璃轉移溫度]

在將實施例及比較例中所得之共聚物依據 JIS K7121 一度升溫至 230℃，接著冷卻至室溫，其後在以 10℃/分鐘由室溫升溫至 230℃ 的條件下，以示差掃描熱量測定法測定 DSC 曲線。由第 2 次升溫時所測定之 DSC 曲線求出中間點玻璃轉移溫度，採用其作為本發明之玻璃轉移溫度。於此，係使用島津製作所製 DSC-50(品號)作為測定裝置。

【0079】[難燃性]

將實施例及比較例中所得之 3.2mm 厚之試片靜置於 23℃、50%RH 的環境下 48 小時。依據 UL94V 試驗，取酒精燈(burner)使保持垂直的試片接觸火焰 10 秒 2 次。以各者之殘焰時間與滴落(drip)性來評定難燃性。此外，難燃性極低而處於 UL94V 試驗之規格外者係評為「BS」(Below Standard)。

【0080】[透明性]

依據 JIS K7361-1，利用村上色彩研究所製 HR-100(品號)來測定實施例及比較例中所得之 3.2mm 厚之試片的

總透光率。依下述指標評定透明性。

A：總透光率為85%以上

B：總透光率小於85%

【0081】[吸水性]

使實施例及比較例中所得之試片，在50℃、667Pa(5mmHg)的環境下乾燥3日，而得到絕乾試片。測定絕乾試片之質量W0。其後，將絕乾試片浸漬於溫度23℃的水中並放置2個月間。自水中予以撈起後，測定試片之質量W1。依下式算出飽和吸水率(%)。

$$\text{飽和吸水率} = \{(W1 - W0) / W0\} \times 100$$

依下述指標評定吸水性。

A：飽和吸水率為4%以下

B：飽和吸水率大於4%且為10%以下

C：飽和吸水率大於10%

【0082】[黃色指數]

對實施例及比較例中所得之3.2mm厚之試片，利用日本電色工業股份有限公司製測色色差計ZE-2000，依據JIS Z8722，以光路長3.2mm所測得之值為基礎並依據JIS K7373算出黃色度值，以此作為黃色指數(YI)。

【0083】[炭量]

對實施例及比較例中所得之共聚物，依據JIS K7120，在於大氣下由室溫以10℃/分鐘予以升溫至600℃的條件下進行熱重量測定。作為測定裝置係使用島津製作所製-50(品號)。由下式算出炭量(質量%)。

$$\text{炭量} = (W3 / W2) \times 100$$

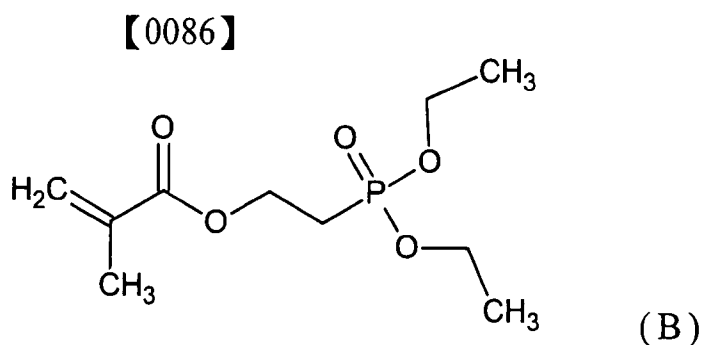
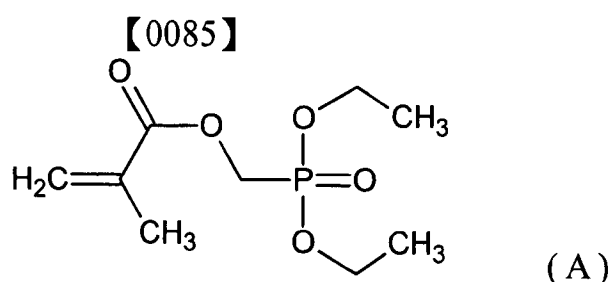
上式之 W2 與 W3 係如下定義：

W2：測定開始時之共聚物之重量

W3：500℃ 之共聚物之重量

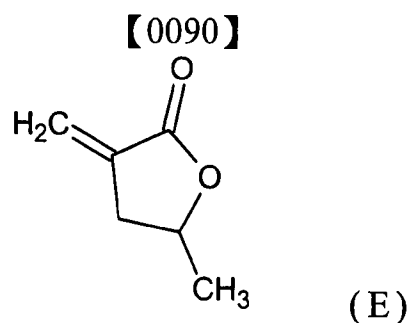
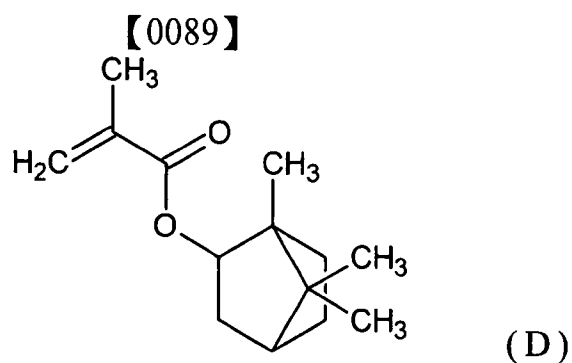
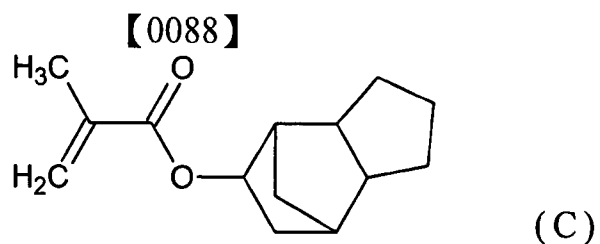
炭量愈多，則認為難燃性愈高。

【0084】作為磷酸酯系單體(1)，備妥甲基丙烯醯氧甲基磷酸二乙酯(參照式(A)，以下茲表記為「DEMMPO」)及2-甲基丙烯醯氧乙基磷酸二乙酯(參照式(B)，以下茲表記為「DEMEPO」)。DEMMPO係以非專利文獻1所記載之方法合成。DEMEPO係以非專利文獻3所記載之方法合成。



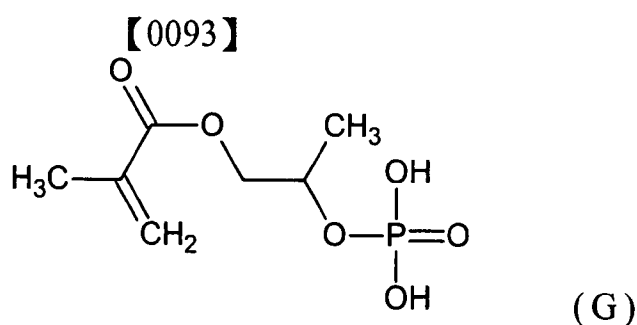
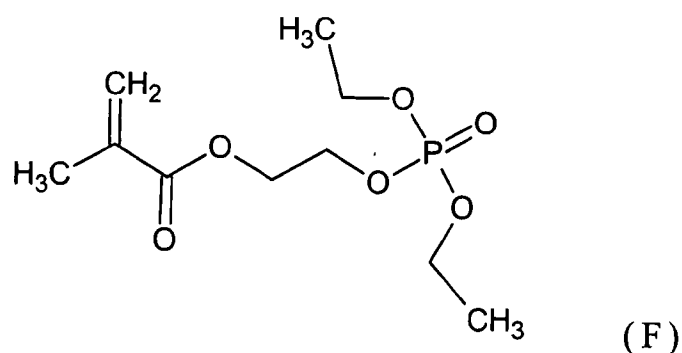
【0087】作為自由基聚合性單體(2)，備妥甲基丙烯酸(以下茲表記為「MAA」)、甲基丙烯酸三級丁酯(以下茲表記為「t-BMA」)、甲基丙烯酸-8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯(參照式(C)，以下茲表記為「TCDMA」)及甲基丙烯酸-2-異莰酯(參照式(D)，以下茲表記為「IBMA」)、及5-甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮(參照式(E)，以下茲表記為

「MMBL」)。MMBL係以非專利文獻5所記載之方法合成。



【0091】作為自由基聚合性單體(3)，備妥甲基丙烯酸甲酯(以下茲表記為「MMA」)、丙烯酸甲酯(以下茲表記為「MA」)、苯乙烯(以下茲表記為「St」)、2-甲基丙烯醯氧乙基磷酸二乙酯(參照式(F)，以下茲表記為「DEMEPA」)及2-甲基丙烯醯氧-1-甲基乙基磷酸酯(參照式(G)，以下茲表記為「MMEPA」)。此外，DEMEPA係以非專利文獻4所記載之方法合成。且MMEPA係利用合成例1來合成。

【0092】



【0094】合成例 1

使 153.4g(1.0mol)之氯化磷鹽溶解於 400ml 之二氯甲烷，得到溶液。一面在氮氣環境下攪拌，一面對該溶液在 10℃ 以下以 2 小時滴下 142g(0.99mol)之甲基丙烯酸-2-羥丙酯與 100g(0.99mol)之三乙胺的混合物。其後，升溫至 50℃，進而攪拌 2 小時。其次，冷卻至室溫，添加水將反應中止。除去水層。以 200ml 之氯化鈉飽和 0.1N 鹽酸清洗有機層 2 次，接著用 200ml 的水予以清洗至呈中性。對有機層以硫酸鎂除水 1 夜並進行過濾。將濾液減壓乾燥而得到 MMEPA。

【0095】實施例 1

混合 30 質量份 (相對於單體混合物為 20 莫耳 %) 之 DEMMPO、30 質量份之 TCDMA、38 質量份之 MMA 及 2 質量份之 MA 而得到單體混合物。對該單體混合物添加 0.1 質量份之聚合起始劑 (2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙腈)、脫氫能

：1%、1小時半衰期溫度：83℃)及0.1質量份之鏈轉移劑(正辛硫醇)使其溶解而得到原料液。

混合100質量份之離子交換水、0.03質量份之硫酸鈉及0.46質量份之懸浮分散劑(B)而得到混合液。在耐壓聚合槽中裝入420質量份之前述混合液與210質量份之前述原料液，一面在氮氣環境下攪拌，一面將溫度提升至70℃以起始聚合反應。聚合反應開始後，在經過3小時之時點將溫度提升至90℃，持續進行攪拌1小時，得到分散有珠狀微粒的分散液。

將所得分散液過濾，並將微粒以離子交換水清洗後，在80℃下以4小時、100Pa進行減壓乾燥，而得到珠狀共聚物。

將所得共聚物供給至控制於230℃的雙軸擠製機，分離去除未反應單體等揮發成分，接著將樹脂成分擠製成形作成股線。將該股線用造粒機切斷，而製成粒狀成形體。

【0096】測定所得粒狀成形體之玻璃轉移溫度。又，對所述粒狀成形體在230℃進行熱壓成形，得到厚3.2mm之薄片狀成形體。自所得薄片狀成形體切出長127mm×寬13mm×厚3.2mm之試片，進行難燃性、透明性及吸水性之評定。將結果示於表1。

【0097】 [表 1]

		實施例					
		1	2	3	4	5	6
單體混合物中的單體組成(質量%)							
單體(1)	DEMMPO DEMEPO	30	35	30	30	30	35
單體(2)	TCDMA IBMA MMBL	30	40	70	30	30	35
單體(3)	MMA MA	38 2	23 2		40	38 2	28 2
共聚物中的結構單元組成(質量%)							
源自單體(1)之結構單元	DEMMPO DEMEPO	30	34	29	29	30	33
源自單體(2)之結構單元	TCDMA IBMA MMBL	31	41	71	28	31	37
源自單體(3)之結構單元	MMA MA	37 2	23 2		43	37 2	28 2
重量平均分子量($\times 10^3$)		135.0	179.0	78.3	85.0	154.8	121.8
分子量分布		1.8	2.0	2.1	2.0	1.8	2.4
源自單體(1)之結構單元含量(mol%)		20	26	15	15	20	23
磷原子含量(質量%)		3.9	4.5	3.8	3.8	3.9	4.1
玻璃轉移溫度($^{\circ}\text{C}$)		105	110	158	110	104	107
難燃性		V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1
透明性		A	A	A	A	A	A
吸水性		A	A	B	B	A	A
YI		4.4	4.8	6.1	5.3	4.6	4.8
炭量(質量%)		23	27	22	20	23	20

【0098】 實施例 2 ~ 6 及 比較例 1 ~ 8

除變更爲表 1 所示配方以外係藉由與實施例 1 同樣的手法，得到粒狀成形體。以與實施例 1 同樣的手法實施此等粒狀成形體之各種物性測定及試片之評定。將結果示於表 1 及 2。

【0099】[表 2]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
單體混合物中的單體組成(質量%)							
單體(1)	DEMMPO		10	20	30	50	
單體(3)	MMA	100	88	78	68	48	68
	MA		2	2	2	2	2
	DEMEPA						30
共聚物中的結構單元組成(質量%)							
源自單體(1)之結構單元	DEMMPO		12	21	31	51	
源自單體(3)之結構單元	MMA	100	86	77	67	47	67
	MA		2	2	2	2	2
	DEMEPA						31
重量平均分子量($\times 10^3$)		105.0	160.0	166.0	185.0	208.0	69.8
分子量分布		1.8	2.1	2.2	2.4	2.4	1.8
源自單體(1)之結構單元含量(mol%)		0	5	10	16	31	0
磷原子含量(質量%)		0	1.6	2.8	4.1	6.7	3.6
玻璃轉移溫度($^{\circ}\text{C}$)		119	109	102	92	74	83
難燃性		BS	BS	V-2	V-2	V-0	BS
透明性		A	A	A	A	A	A
吸水性		A	A	B	B	C	A
YI		4.4	5.0	4.6	5.1	4.1	4.5
炭量(質量%)		0	3	7	12	26	8

【0100】實施例 7

混合 30 質量份之 DEMMPO、15 質量份之 TCDMA、6 質量份之甲基丙烯酸(以下有簡稱為 MAA)、47 質量份之 MMA 及 2 質量份之 MA 而得到單體混合物。對該單體混合物添加 0.1 質量份之聚合起始劑(2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、脫氫能：1%、1 小時半衰期溫度：83 $^{\circ}\text{C}$)使其溶解而得到原料液。

將所述原料液注入至由 2 片經拒水處理的玻璃板(厚 10mm、30cm 見方)與氯乙烯樹脂製墊片所構成的玻璃槽，於 760mmHg 進行除氣 3 分鐘。將該玻璃槽在 70 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 小時，接著在 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 小時以使單體混合物聚合。接著卸除玻璃板，得到厚 3.2mm 之薄片狀成形體。自所得

薄片狀成形體切出長127mm×寬13mm×厚3.2mm之試片，進行難燃性、透明性及吸水性之評定。所得薄片狀成形體，由於係以分子量極高之聚合物所構成，故不溶於溶媒，僅發生膨潤。因此，無法利用GPC來進行分子量的測定。推定之重量平均分子量為100萬g/mol以上。源自屬膦酸酯系單體(1)的DEMMPO之結構單元(mol%)及磷原子之含量(質量%)係在膨潤狀態下藉由¹H-NMR測定來算出。將結果示於表3。

【0101】[表3]

		比較例			實施例				
		7	8	9	7	8	9	10	11
單體混合物中的單體組成(質量%)									
單體(1)	DEMMPO				30	30	30	30	30
單體(2)	TCDMA MAA t-BMA	30	30		15 6	20 4	12	6 12	12
單體(3)	MMA MA St DEMEPA MMEPA	38 2 30	68 2 	80 20	47 2 	44 2 	56 2 	52 	58
共聚物中的結構單元組成(質量%)									
源自單體(1)之結構單元	DEMMPO				30	30	30	30	30
源自單體(2)之結構單元	TCDMA MAA t-BMA	30	30		15 6	20 4	12	6 12	12
源自單體(3)之結構單元	MMA MA St DEMEPA MMEPA	39 2 29	68 2 	80 20	47 2 	44 2 	56 2 	52 	58
重量平均分子量(×10 ³)		109.3	123.0	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
分子量分布		1.9	1.8	-	-	-	-	-	-
源自單體(1)之結構單元含量(mol%)		0	0	0	17	18	15	16	15
磷原子含量(質量%)		3.4	0	2.2	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
玻璃轉移溫度(°C)		95	125	89	107	104	113	100	100
難燃性		BS	BS	V-2	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1
透明性		A	A	B	A	A	A	A	A
吸水性		B	A	B	B	A	B	B	A
YI		4.3	4.1	3.1	3.0	3.1	3.3	3.0	4.0
炭量(質量%)		14	0	6	28	26	33	29	26

【0102】實施例 8

除使用 20 質量份之 TCDMA、4 質量份之 MAA 替代 15 質量份之 TCDMA、6 質量份之 MAA 來製作原料液以外，係以與實施例 7 同樣的手法，製成厚 3.2mm 之薄片狀成形體。將結果示於表 3。

【0103】實施例 9～11

除變更爲表 3 所示的配方以外，係以與實施例 7 同樣的手法製成厚 3.2mm 之薄片狀成形體。將結果示於表 3。

【0104】比較例 9

混合 100 質量份之 MMA 與 0.002 質量份之 2,2'-偶氮雙異丁腈，於 80℃ 使其預聚合，得到含有 5 質量%預聚合物的漿液。混合 80 質量份之該漿液與 20 質量份之 MMEPA 而得到單體漿液。將 100 質量份之該單體漿液，與 0.08 質量份之 2,2'-偶氮雙異丁腈、0.01 質量份之紫外線吸收劑及 0.05 質量份之脫模劑混合後，於 650mmHg(87kPa)進行除氣 30 分鐘，得到原料液。將所述原料液注入至由 2 片經拒水處理的玻璃板(厚 10mm、30cm 見方)與氯乙烯樹脂製墊片所構成的玻璃槽，且在熱風循環爐中，於 72℃ 使其進行聚合 3 小時，接著於 120℃ 使其進行聚合 1 小時，而製成厚 3.2mm 之薄片狀成形體。自所得成形體切出試片，進行難燃性、透明性及吸水性之評定。所得薄片狀成形體，由於係以分子量極高之聚合物所構成，故不溶於溶媒，僅發生膨潤。因此，無法利用 GPC 來進行分子量的測定。推定之重量平均分子量爲 100 萬 g/mol 以上。源自屬磷酸酯系單體 (1) 的 DEMMPO 之結構單元 (mol%) 及磷原

子之含量(質量%)係在膨潤狀態下藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定來算出。將結果示於表3。

【0105】實施例之磷酸酯系單體(1)與自由基聚合性單體(2)之共聚物的炭生成量多，均顯示V-0~V-1之難燃性(UL94V)，且玻璃轉移溫度皆大於 100°C 。

【0106】本發明之共聚物中源自磷酸酯系單體(1)之結構單元的含量縱使處於低範圍，難燃性亦優良。舉例來說，實施例3及實施例4之共聚物相較於比較例4之共聚物，源自磷酸酯系單體(1)之結構單元的含量雖較少，但難燃性仍優良。由於共聚合甲基丙烯酸時即便為少量仍可顯示高難燃性，因此可相對減少較昂貴之自由基聚合性單體(2a)或自由基聚合性單體(2c)的用量，而能夠廉價地獲得難燃性、透明性及耐熱性之平衡優良的共聚物(實施例7~11)。

【0107】如比較例5所示，縱為與本發明無關之共聚物，藉由提高源自磷酸酯系單體(1)之結構單元之含量仍可提升難燃性，惟其玻璃轉移溫度低、吸水性高。如比較例1~5所示，隨著磷酸酯系單體(1)之含量增加，有所得共聚物之玻璃轉移溫度下降且吸水性變高之傾向。

【0108】再者，在比較例7之不含源自磷酸酯系單體(1)之結構單元的磷酸酯系單體與自由基聚合性單體(2)的共聚物中，磷酸酯系單體之共聚合率縱為30質量%，玻璃轉移溫度仍小於 100°C ，且難燃性差。

【0109】如實施例9所示，藉由組合磷酸酯系單體(1)與適量的甲基丙烯酸，可兼具高難燃性與高耐熱性。又

如實施例 11 所示，作為自由基聚合性單體 (3)，使用苯乙烯等單體而非僅為甲基丙烯酸甲酯，亦可獲得具有高難燃性的共聚物。

如以上所述，本發明之共聚物的透明性及難燃性優良，且具有高玻璃轉移溫度。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種成形體，其係含有共聚物之厚度大於 0.25mm 的薄片，該共聚物含有：源自式(1)所示之磷酸酯系單體之結構單元(I)；

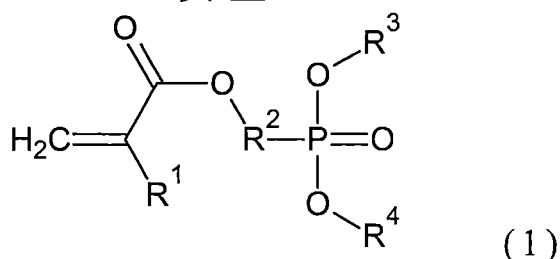
源自選自包含甲基丙烯酸、丙烯酸、式(2a)所示之自由基聚合性單體、式(2b)所示之自由基聚合性單體及式(2c)所示之自由基聚合性單體之群組中的至少一種自由基聚合性單體(2)之結構單元(II)；及

源自式(1)所示之磷酸酯系單體、式(2a)所示之自由基聚合性單體及式(2c)所示之自由基聚合性單體以外的選自包含甲基丙烯酸烷酯及丙烯酸烷酯以及乙烯芳香族烴之群組中的至少一種自由基聚合性單體(3)之結構單元(III)，且

相對於共聚物之質量，源自式(1)所示之磷酸酯系單體之磷原子之含量為 2.0～6.0 質量%，

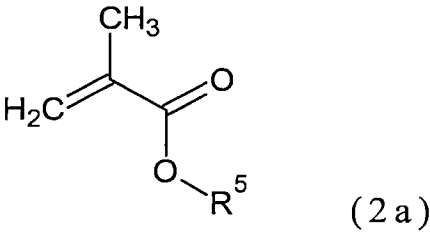
相對於總結構單元之質量，結構單元(II)的量為 5～40 質量%，

相對於總結構單元之質量，結構單元(III)的量為 25～60 質量%；

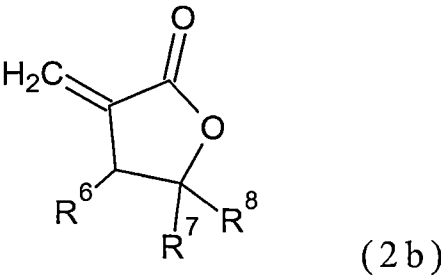


(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1～4 之伸烷基， R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～10

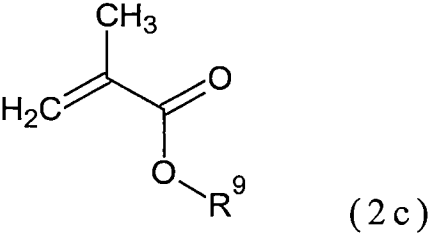
之烷基)；



(式(2a)中，R⁵表示多環脂肪族烴基或經烷基取代之單環脂肪族烴基)；



(式(2b)中，R⁶及R⁷分別獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基，R⁸表示碳數1~10之烷基)；



(式(2c)中，R⁹表示-CH₂CHR¹⁰R¹¹、-CHR¹⁰-CHR¹¹R¹²或-CR¹⁰R¹¹R¹³，R¹⁰、R¹¹及R¹³分別獨立地表示碳數1~3之烷基，R¹²表示氫原子或碳數1~3之烷基)。

- 2.如請求項1之成形體，其中相對於總結構單元之質量，結構單元(II)的量為10~40質量%。
- 3.如請求項1之成形體，其中相對於總結構單元之質量，結構單元(II)的量為12~40質量%。
- 4.如請求項1至3中任一項之成形體，其中該R⁵為降莖基、異莖基、三環癸基、二環戊二烯基、金剛烷基、或4-三級丁基環己基。