

公 告 本

申請日期	83.10.24
案 號	831-9831
類 別	(08F)20/06

A4
C4

Int. Cl⁶

307772

307772

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING METHYL METHACRYLATE POLYMER
二、發明 人	姓 名	1.樋口 靖 2.桑原章二郎 3.日永田真一 4.黑川正弘
	國 籍	1-4 皆屬日本
	住、居所	1.神奈川縣平塚市東八幡5丁目6番2號 三菱瓦斯化學株式會社 平塚研究所內 2-4 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	(三菱瓦斯化學株式會社) 三菱瓦斯化學股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内二丁目5番2號
	代 表 人 姓 名	西川禮二

五、發明說明(1)

發明之背景

(i) 發明範圍

本發明係關於甲基丙烯酸甲酯聚合物之新穎製法，尤指高品質甲基丙烯酸甲酯聚合物之安定有效製法。

(ii) 相關技藝之說明

甲基丙烯酸甲酯聚合物在透明性、耐候性、機械強度和外觀各方面具有優異的特性，所以不但已用做各種成型材料，諸如建材、家具和室內裝潢材料、汽車零件和電氣零件，而且可用做光學材料和光學通信材料。

迄今為止，做為成型材料的甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法，常用懸浮液聚合方法，惟在此法中，聚合物會受到懸浮分散劑等次要材料的污染，因此，難以製得高品質聚合物，而此法製成的聚合物不適合光學材料等。此外，聚合物的後處理步驟，包括過濾、淨洗、乾燥等複雜操作，且有大量廢水必須處理。因此，懸浮聚合法仍不足為工業製法。做為克服此懸浮聚合方法缺點之技術，近年來對連續質量聚合方法和溶液聚合方法非常矚目。此等方法可以製成高品質的樹脂，具有優異的光學性能，因為不用懸浮分散劑等。

然而，以連續質量聚合方法而言，由於所謂 Trommsdorff 效應的自動加速作用，很難穩定控制聚合反應，同時維持高單體轉化率，因此，罕能獲得高聚合物濃度的最後聚合物。

日本專利公告 32665/1977(美國專利 3900453)，倡議

五、發明說明(2)

一種連續質量聚合方法，使用槽型反應器，以較低單體轉化率進行均勻相反應，並將未反應單體連續分離除去。在此方法中，留有大量未反應單體，為收集再用未反應單體和濃縮所得聚合物，在蒸發階段必須耗費大量能源，又在此情況下，因聚合物受到加熱經過，有不當發生著色和變質的傾向。

另方面，如日本專利公告7845/1980所示，按照使用苯或烷基苯為溶劑的溶液聚合物，已知反應溶液的黏度被溶液降低，故抑制 Trommsdorff 效應，可以高單體轉化率進行安定的聚合反應。

以此溶液聚合方法而言，所用溶劑量減少有限，即使因提高單體轉化率，而降低留在反應溶液內的未方法單體量，也無法減少包含溶劑在內的揮發份含量。因此，除去揮發份所需耗用能量，偶爾等於質量聚合方法的情況，此外，還有聚合物的加熱分解抵抗性之劣化，以及收集再用單體成份程序之複雜等問題。

另方面，日本專利申請案公開公報241905/1978號，揭示一種方法，是令以甲醇等脂肪族單價醇為溶劑而含甲基丙烯酸甲酯為主成份之單體混合物，經游離基聚合作用，而所得聚合物是以漿液狀態沉析，再加以分離。然而，在此方法中，溶劑是大量使用，即80至30份重量相對於20至70份重量單體成份，而且必須有沉析步驟、過濾步驟和乾燥步驟，將聚合物分離。此外，以此方法係以連續製法利用而言，有許多問題須在工業上加以解

五、發明說明(3)

決，以均勻傳送和處理漿液狀態之聚合溶液。

此外，日本專利申請案公開公報201307/1989揭示一種方法，其中令含甲基丙烯酸甲酯為主成份的單體混合物，使用5%重量以上至30%重量以下的混合溶劑，包括單價烷基醇和苯或烷基苯，進行溶液聚合作用。然而在此方法中，單價烷基醇僅佔有混合溶劑的5至50%重量，故此方法對於使用苯或烷基苯為溶劑的常用方法，並無基本上的改變。

同時，甲基丙烯酸甲酯聚合物從約230℃開始分解，到270℃分解顯著。另方面，此甲基丙烯酸甲酯聚合物可在230℃至250℃射出成型或壓出。此時，甲基丙烯酸甲酯聚合物的成型溫度，接近其加熱分解的溫度，故聚合物加熱分解形成的單體，留在成型物內，引起實際問題，諸如發生銀色條紋和空隙、著色、熱變形抵抗性下降，以及臭味使操作環境惡化。

為改善甲基丙烯酸甲酯聚合物的加熱分解抵抗性，迄今採取各種對策。例如，試圖在早期階段添加抗氧化劑，接著加熱和成型，但在此情況下，無法獲得充分效果，反而發現著色等缺點。

近年來，已揭示利用連續聚合方法生產甲基丙烯酸甲酯聚合物，以改善加熱分解抵抗性。例如，上述日本專利公告32665/1977揭示一種方法，若在溫度130至160℃進行一階段完整攪拌槽式連續聚合時，是將含0.01至1.0莫耳%硫醇做為鏈轉移劑的單體組成物連續加料，

五、發明說明(4)

並符合下式，以維持單體轉化率50至78%：

$$10 \geq A^{1/2} \cdot B^{-1/2} \times 10^3$$

$$3 \geq A \cdot B \times 10^5$$

$$2.9 \geq A^{-1} \cdot (B+10.3) \times 10^{-6}$$

式中A為100克加料單體內的游離基聚合引發劑莫耳數；而B為游離基聚合引發劑在其聚合溫度時的半衰期(小時)。

然而，日本專利公告11408/1991揭示一種方法，進行一階段完整攪拌槽式連續聚合，使用在聚合溫度130至160℃時半衰期為0.5至2分鐘的引發劑，設定平均滯留時間，使游離基聚合引發劑半衰期對平均滯留時間之比，在1/200至1/10,000範圍，使單體轉化率45至70%。

在此等方法中，所述熱分解抵抗性，對經過真空揮發步驟等後處理步驟之聚合物加以評估，在高溫或壓出步驟去除未反應單體等殘餘揮發物。

按照本發明人等的研究，聚合步驟所製成聚合物本身的熱分解抵抗性，並非始終充分。鑑於真空揮發步驟或壓出步驟等後處理步驟中，熱分解造成產率劣化，和加熱過程造成著色，改善聚合步驟中所製成聚合物的熱分解抵抗性，乃極重要之舉。

此外，有關多段完全攪拌槽式連續聚合之發明，也已有過揭示。

在日本專利申請案公開公報172401/1909(美國專利4728701號)中，揭示所製成聚合物的熱安定性等特性，

五、發明說明(5)

可藉丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯等共聚單體以及鏈轉移劑分次加料加以改善，但實施例內並未揭示此構想的任何詳細說明。

此外，從本發明人等的體驗顯示，若具有適於成型材料的分子量之甲基丙烯酸甲酯聚合物，按照上述日本專利申請案公開公報241905/1987所述方法製造時，僅能獲得熱分解抵抗性極低的聚合物。

發明之概述

本發明之目的，在於提供經濟有利的製法，透過穩定控制的聚合反應，製造高品質甲基丙烯酸甲酯聚合物。

本發明另一目的，在於提供高純度無色甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法，有高度生產力。

本發明又一目的，在於提供甲基丙烯酸甲酯之有效製法，減少加熱成型時發生銀色條紋、空隙、著色、臭味等，並具有優異的熱分解抵抗性。

按照本發明，提供一種甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法，包括步驟為，將包括甲基丙烯酸甲酯單獨，或75%重

五、發明說明(6)

量或以上的甲基丙烯酸甲酯和25%重量或以下具有C₁ - C₄ 烷基的丙烯酸烷基酯之混合物等單體，在游離基聚合引發劑和鏈轉移劑的存在下聚合，此製法包括添加步驟，添加甲醇為溶劑，其比率為單體和甲醇總重量的5至29%重量，以及進行聚合步驟，在均勻溶液內，於溫度90至180℃進行，使單體聚合物可在40至90莫耳%。

較佳具體例之說明

本發明可用的單體，為甲基丙烯酸甲酯單體，或75%重量或以上的甲基丙烯酸甲酯和25%重量或以下具有C₁ - C₄ 烷基的丙烯酸烷基酯之混合物。於此，具有C₁ - C₄ 烷基的丙烯酸烷基酯，係衍生自丙烯酸和具有C₁ - C₄ 烷基的醇之丙烯酸酯。丙烯酸酯之例包含丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯，尤以丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯為特佳。此等

五、發明說明(7)

丙烯酸酯可單獨使用，亦可二種或以上合併使用。

在本發明中，溶劑可用甲醇。此甲醇用做溶劑有如下特點：

(1) 甲醇可完全溶入各單體成份內，諸如甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸烷基酯，不論溫度如何，而在溫度100℃或以上的甲基丙烯酸甲酯聚合物內，亦可具有充分安定性。因此，甲醇在廣泛濃度範圍內可維持聚合物溶液的均勻性，故為溶液聚合之所需溶劑。

(2) 另見日本專利申請案公開公報34071/1975，241905/1987和201307/1989號所述，聚合反應溶液在甲醇內的黏度，較在烷基苯等溶劑內為低，即使甲基丙烯酸甲酯聚合物的濃度相同。因此，可以抑制Trommsdorff效應，得以穩定聚合。

結果，聚合物在聚合物溶液內的濃度，可藉調節所用溶劑量提高單體轉化率而提高，因此改進生產力。

(3) 由於所用溶劑量可以調節，可防止聚合物的熱分解抵抗性劣化。

(4) 甲醇有較低沸點，故容易蒸發，在100℃或以下低溫不易溶解甲基丙烯酸甲酯聚合物。所以，甲醇容易自聚合物溶液分離，而所得聚合物內剩餘甲醇存在量，較使用烷基苯等情形為少。

(5) 甲醇是以工業規模大量生產，做為溶劑或粗製物料，故可廉價取得。

如前所述，甲基丙烯酸甲酯單體使用甲醇為溶劑的溶

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

液聚合法，可以改進生產力，尤其是簡化生產工廠的蒸發步驟和揮發性成份收集步驟，與使用烷基苯為溶劑的習用方法成對比。結果，溶液聚合法得經濟有利製成甲基丙烯酸甲酯聚合物。

在本發明中，添加甲醇溶劑，為單體和甲醇總重量的5至29%重量，以10至25%重量為佳。意即甲醇量在5至29%重量範圍，相對於71至95%重量的單體成份，而以10至25%重量範圍相對於75至90%重量的單體成份為佳。若單體成份量在71%重量以下，生產力低，聚合物的熱分解抵抗性明顯劣化。反之，若在95%重量以上，聚合物溶液的黏度上升，難以穩定控制聚合，一如本體聚合。

本發明聚合溫度在90至180℃範圍，以100至170℃為佳，而以130至170℃更佳。若聚合溫度在90℃以下，聚合物的溶解度劣化，故聚合物濃度上升，聚合物發生相分離，形成漿液。

另方面，若聚合溫度在180℃以上，操作壓力上升，反應器的製造成本上揚，在經濟觀點上不利。此外，寡聚物形成增加，易造成聚合物著色，致聚物品質劣化。

在本發明製程中，單體轉化率(混合比)在40至90莫耳%範圍，以60至90莫耳%為佳，而以65至90莫耳%更佳。若單體轉化率低於40莫耳%，揮發性成份去除和收集再用步驟的負荷，會不利增加。此外，若單體轉化率在90莫耳%以上，發生黏度上升，則難以達成穩定聚合。

五、發明說明(9)

對本發明可用游離基聚合引發劑並無特別限制，只要能在聚合溫度分解產生活性游離基即可。游離基聚合引發劑之例，包含有機過氧化物，諸如異丁基過氧，二特丁基過氧、二特戊基過氧、乙醯基過氧、二枯基過氧、苯甲醯過氧、月桂醯過氧、3,5,5-三甲基己醯過氧、特丁基過氧異丁酸酯、特丁基過氧苯甲酸酯、特丁基過氧二新癸酸酯、特丁基過氧特成酸酯、特丁基過氧(2-乙基己酸酯)、二異丙基過氧二碳酸酯、特丁基過氧異戊基碳酸酯、特己基過氧異丙基碳酸酯，和二-2-乙基己基過氧二碳酸酯，以及偶氮化合物，諸如2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、(1-苯乙基)偶氮二苯基甲烷、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙異丁酸酯、和1,1'-偶氮雙(1-環己烷甲腈)。

鏈轉移劑可用硫醇，為游離聚合所常用。鏈轉移劑的典型例包含伯、仲和叔硫醇，具有烷基或被取代烷基，諸如正丁基硫醇、異丁基硫醇、正辛基硫醇、正癸基硫醇、特丁基硫醇、異辛基硫代乙醇酯。可以單獨使用，亦可二種或多種合併使用。

在本發明製程中，造成聚合溫度在均勻溶液內進行，同時加以調節以符合上述條件，而在此情況下，對其程序無特別限制。例如，先將單體成份、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑，摻合製成物料溶液，加料至聚合反應器

五、發明說明 (10)

，在此完全混合，並在此反應器內，於預定溫度進行聚合。所用聚合反應器通常為攪拌槽，但亦可使用橫式反應器或塔式反應器，裝設靜態混合器、螺桿或攪拌器。然後，從所得聚合溶液除去溶劑和未反應單體等揮發性成份，得所需甲基丙烯酸甲酯聚合物。除去揮發性成份的程序是，通常使用熱交換器，將聚合溶液加熱至200-300℃，再沖放入減壓的蒸發槽內。在此情況下，蒸發到剩餘揮發性成份成為1%重量或以下，以0.5%重量或以下為佳。

其次，參見本發明適用製法，係在一階段完全攪拌槽內進行。意即按照此適用製法（製法A）製備物料組成物，包括單體、甲醇溶劑、游離基聚合引發劑和鏈轉移劑，使游離基聚合引發劑和鏈轉移劑的濃度，分別為 1.0×10^{-3} 至1.6莫耳%和 1.0×10^{-3} 至3.7莫耳%，而在一階段完全攪拌槽內，單體即在90至180℃聚合溫度連續聚合，平均滯留時間為聚合引發劑在聚合溫度時半生期的5至7000倍，同時單體轉化率維持40至90%，因而製成所需甲基丙烯酸甲酯聚合物。

製法A的條件，符合式（1）至（3）的特佳條件：

式（1）

$$7.0 \times 10^7 \leq \frac{C^2(\tau+\theta)e^{4529/T}}{I \cdot \theta^2} \leq 3.0 \times 10^9$$

式（2）

$$100 \leq \frac{M}{D+E+F} \leq 40,000$$

五、發明說明(11)

式(3)

$$4.0 \times 10^{-7} \leq \frac{I}{M} \cdot \frac{\theta}{\tau + \theta} \cdot (2.0 \times 10^{-3} \cdot R^2 - 8.5 \times 10^{-2} \cdot R + 1) \leq 1.0 \times 10^{-4}$$

其中 C 為聚合比(單體轉化率)(莫耳%)； τ 為游離基聚合引發劑的半生期(分鐘)； θ 為平均滯留時間(分鐘)；T 為聚合溫度(絕對溫度)；I 為游離基聚合引發劑在進料中的濃度(莫耳/公升)；M 為單體在進料中的濃度(莫耳/公升)；而 R 為從聚合比和進料單體中丙烯酸酯濃度算出的常數，可由下式定義：

$$R = m \cdot (3.7 \times 10^{-3} \cdot C + 0.63)$$

其中 M 為進料單體中的丙烯酸酯濃度；而 D，E 和 F 可由下式定義：

$$D = \frac{7.75 \times 10^3 e^{-3674/T} \cdot X}{100 + (7.75 \times 10^3 e^{-3674/T-1}) \cdot C}$$

$$E = \frac{423 e^{-6021/T} \cdot S}{100 + (423 e^{-6021/T-1}) \cdot C}$$

$$F = \frac{1.13 \times 10^{-4} e^{4529/T} \cdot C}{\theta \cdot (100 - C)^2}$$

其中 X 為進料中鏈轉移劑之濃度(莫耳/公升)；S 為加料溶劑之濃度(莫耳/公升)。

在上述製法 A 內，包括物料單體、甲醇溶劑、游離基聚合引發劑和鏈轉移劑的物料組成物中，游離基聚合引發劑的濃度在 1.0×10^{-3} 至 1.6 莫耳%，以 1.0×10^{-3} 至 1.0 莫耳% 為佳，若游離基聚合引發劑濃度在 1.0×10^{-3}

五、發明說明(12)

莫耳% 以下，即無法達成工業上有利的聚合比，亦即工業上有利的聚合物濃度。另方面，若在1.6莫耳% 以上，則聚合物(甲基丙烯酸甲酯聚合物)有得不到優異熱分解抵抗性之虞，而聚合物產品的透明性即會不當劣化。

在製法A中，條件的決定使式(1)之值在 7.0×10^{-7} 至 3.0×10^{-9} 範圍，並使式(3)之值在 4.0×10^{-7} 至 1.0×10^{-4} 範圍。若式(1)之值超過 3.0×10^{-9} ，且式(3)之值低於 4.0×10^{-7} ，即得不到工業上有利的聚合比。另方面，如式(1)之值低於 7.0×10^{-7} 而式(3)之值超過 1.0×10^{-4} ，可達成高聚合比，但可選擇的分子量範圍有限，而製成的聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比，極度增加。此外，使用大量聚合引發劑，會發生聚合物產品透明性劣化的問題。

因此，有關游離基聚合引發劑半生期和分解率的資訊，可查諸如日本油脂公司出版的「有機過氧化物」資料手冊第13版，Atochem Yoshitomi公司的技術資料，以及Wako Junyaku公司出版的「偶氮聚合引發劑」等數據。

此外，在製法A中，鏈轉移劑在上述物料組成物內的濃度，在 1.0×10^{-3} 至3.7莫耳% 範圍，以 1.6×10^{-2} 至0.6莫耳% 為佳。若鏈轉移劑的濃度低於 1.0×10^{-3} 莫耳%，則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加。另方面，若超過3.7莫耳%，所製成聚合物的分子量下降，再也得不到充分的機械性能。

上述條件的決定，使式(2)之值在100至40,000範圍。

五、發明說明(13)

若式(2)之值超過40,000,則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比會極度增加。另方面,若低於100,所製成聚合物的分子量過份下降,故再也得不到充分的機械性能。

聚合引發劑和鏈轉移劑可分別加料至聚合槽,使具有相對於所加物料組成物的需要濃度,不可以溶解於單體或單體混合物或溶劑內後再加為佳。

製法A內的聚合溫度在90至180℃範圍,以100至170℃為佳。若聚合溫度太低,則加熱中極弱到200℃或以下即會切斷的頭對頭鍵,仍有不當留在所製成聚合物鏈內之虞。另方面,若聚合物溫度太高,明顯產生寡聚物,使聚合物有著色傾向。

在此製法A中,設定平均滯留時間為聚合引發劑在聚合溫度時的半生期之5至7000倍。若平均滯留時間在聚合引發劑半生期的5倍以下,需要大量聚合引發劑,雖然聚合比低,卻有損聚合物產品之透明性。另方面,若在7000倍以上,則需要過份大型聚合槽,在工業上不利。

在製法A中,聚合是連續進行,同時聚合比維持在40至90%,以40至70%為佳。若聚合比在40%以下,單位時間的聚合物產率低,在工業上不利。另方面,若在90%以上,則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加,以致製成的聚合物之熱分解抵抗性明顯劣化。

為利用製法A製造具有優異熱分解抵抗性的聚合物

五、發明說明 (14)

(甲基丙烯酸甲酯聚合物)，選擇上述條件，但更好是從反應系除氧，直至含氧量成為 1ppm 或以下。

其次，說明本發明在串聯二段槽內完全攪拌的另一較佳程序。意即按照此較佳程序(製法 B)製備上述物料組成物，使游離基聚合引發劑和鏈轉移劑的濃度，分別在 5.0×10^{-4} 至 1.2 莫耳 % 和 1.0×10^{-3} 至 1.0 莫耳 %，而在串聯二段槽內完全攪拌時，上述單體即在第一槽聚合溫度 90 至 170℃ 和第二槽聚合溫度 130 至 180℃ 連續聚合。平均滯留時間為聚合引發劑在聚合溫度時的半生期之 5 至 7000 倍，而第二槽內的單體轉化率維持 70 至 90%，以製成所需甲基丙烯酸甲酯聚合物。

製法 B 條件最好要符合式 (4) 至 (6)：

式 (4)

$$7.0 \times 10^7 \leq \frac{(C_2 - C_1)^2 \cdot (\tau_1 + \theta_1) \cdot (\tau_2 + \theta_2) e^{4529/T}}{I \cdot \tau_1 \cdot \theta_2^2} \leq 1.0 \times 10^{10}$$

式 (5)

$$100 \leq \frac{M}{D' + E' + F'} \leq 40,000$$

式 (6)

$$4.0 \times 10^{-7} \leq \frac{I}{M} \cdot \frac{\theta_1}{\tau_1 + \theta_1} \cdot (2.0 \times 10^{-3} \cdot R_1^2 - 8.5 \times 10^{-2} \cdot R_1 + 1) \leq 1.0 \times 10^{-4}$$

其中 C_i ($i=1$ 或 2) 為第 i 槽之聚合比(單體轉化率)(莫耳 %)
 τ_i 為第 i 槽內游離基聚合引發劑的半生期(分鐘)；
 θ_i 為第 i 槽內平均滯留時間(分鐘)； T 為第 1 槽內聚

五、發明說明 (15)

合溫度 (絕對溫度); I 為進料中游離基聚合引發劑之濃度 (莫耳 / 公升); M 為進料中單體之濃度 (莫耳 / 公升); R_1 為從第 1 槽內聚合比和進料單體內丙烯酸酯濃度算出的常數, 可由下式定義:

$$R_1 = m \cdot (3.7 \times 10^{-3} \cdot C_1 + 0.63)$$

其中 m 為進料單體中的丙烯酸酯濃度 (莫耳 %), 而 D' , E' 和 F' 定義如下式:

$$D' = \frac{7.75 \times 10^3 e^{-3674/T} \cdot X}{100 + (7.75 \times 10^3 e^{-3674/T} - 1) \cdot C_1}$$

$$E' = \frac{423 e^{-6021/T} \cdot S}{100 + (423 e^{-6021/T} - 1) \cdot C_1}$$

$$F' = \frac{1.13 \times 10^{-4} e^{4529/T} \cdot C_1}{\theta_1 \cdot (100 - C_1)^2}$$

其中 X 為進料中的鏈轉移劑濃度 (莫耳 / 公升); 而 S 為進料中的溶劑濃度 (莫耳 / 公升)。

在製法 B 中, 物料組成物內的游離基聚合引發劑濃度, 在 5.0×10^{-4} 至 1.2 莫耳 % 範圍, 以 5.0×10^{-4} 至 1.0 莫耳 % 為佳。

製法 B 中決定的條件, 使式 (4) 之值可在 7.0×10^{-7} 至 1.0×10^{-10} 範圍, 故式 (6) 之值可在 4.0×10^{-7} 至 1.0×10^{-4} 範圍。若式 (4) 之值超過 1.0×10^{-10} 且式 (6) 之值低於 4.0×10^{-7} , 無法達到工業上有利的聚合比。此外, 若游離基聚合引發劑的濃度低於 5.0×10^{-4} , 可得類似結果。

五、發明說明 (16)

另方面，如式(4)之值低於 7.0×10^{-7} 且式(6)之值超過 1.0×10^{-4} ，可達成高聚合比，但分子量所需範圍有限，而所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加。此外，使用大量聚合引發劑，會引起所製成聚合物的透明性劣化的問題。又在此情況下，游離基聚合引發劑的濃度超過1.2莫耳%，可得類似結果。

因此，有關游離基聚合引發劑的半生期和分解率之資訊，可從上述技術文獻和數據得之。

此外，在製法B中，上述物料組成物內的鏈轉移劑濃度，在 1.0×10^{-3} 至1.0莫耳%範圍，以 2.0×10^{-2} 至0.6莫耳%為佳。若鏈轉移劑的濃度在 1.0×10^{-3} 莫耳%以下，則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比會極度增加。另方面，若超過1.0莫耳%，所製成聚合物的分子量會降低，故再也得不到充分的機械性能。

上述條件的決定使式(5)之值可在100至40,000範圍。若式(5)之值超過40,000，則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加。另方面，若低於100，所製成聚合物的分子量過份降低，故再也得不到充分的機械性能。

聚合引發劑和鏈轉移劑可分別加料至聚合槽，使具有相對於所加物料組成物之需要濃度，惟以溶於單體或單體混合物或溶劑內後再連續加料為佳。另外，聚合引發劑和鏈轉移劑可部份引進第2槽內。最好加料使第1和第2槽內製成的聚合物分子量盡可能相等。

五、發明說明 (17)

製法 B 內的聚合溫度，在第 1 槽內為 90 至 170℃ 範圍，以 100 至 170℃ 為佳，而第 2 槽內為 130 至 180℃，以 130 至 170℃ 為佳。第 1 槽內的聚合溫度並非始終需要與第 2 槽相當。若第 1 槽內的聚合溫度低於 90℃，則加熱時極弱到在 200℃ 或以下即會切斷的頭對頭相連鍵，即有不當留在所製成聚合物鏈內之虞。另方面，若聚合溫度在 170℃ 以上，明顯產生寡聚物，則聚合物有著色的傾向。

在第 2 槽內，如聚合溫度低於 120℃，反應溶液的黏度會上升，則不再能充分攪拌。

在製法 B 中，平均滯留時間設定在聚合引發劑於聚合溫度時的半生期之 5 至 7000 倍，惟第 1 槽內的平均滯留時間並非始終需與第 2 槽相容。若平均滯留時間低於聚合引發劑半生期的 5 倍，需要大量聚合引發劑才能獲得需要的聚合比，有損聚合物產品的透明性。另方面，若超過 7000 倍，需過份大型的聚合槽，在工業上不利。

在製法 B 中，聚合是連續進行，聚合比維持在 70 至 90%，以 70 至 80% 為佳。

若第 2 槽內的聚合比低於 70%，則每單位的聚合物產率低，而使用二槽的魅力即告下降。

另方面，若第 2 槽內的聚合比超過 90%，則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加，故所製成聚合物的熱分解抵抗性明顯劣化。

為利用製法 B 製法具有優異熱分解抵抗性的聚合物

五、發明說明 (18)

(甲基丙烯酸甲酯聚合物)，選擇上述條件，但更好是從反應系除去氧，直至含氧量成為 1ppm 或以下。

此外，參見本發明又一較佳程序，使用串聯二段槽以供完全攪拌，以及塞流型反應器。意即按照此較佳程序（製法 C）製備上述物料組成物，使游離基聚合引發劑和鏈轉移劑分別為 1.0×10^{-3} 至 1.6 莫耳 % 和 1.0×10^{-3} 至 1.0 莫耳 %，而在做為串聯二段式第一段反應器的完全攪拌槽，和做為第二段反應器的塞流型反應器內，上述單體即在做第一段反應器的完全攪拌槽內，於聚合物溫度 90 至 170℃ 和在做為第二段反應器的塞流型反應器內，於聚合溫度 90 至 180℃，連續聚合，其平均滯留時間為聚合引發劑在完全攪拌槽內聚合溫度時半生期的 5 至 7000 倍，而流動時間為聚合引發劑在塞流型反應器內聚合溫度時半生期的 5 至 50 倍，塞流型反應器出口的單體轉化率維持在 70 至 90%，製成所需甲基丙烯酸甲酯聚合物。

製法 C 中特佳條件符合下式 (7) 至 (9)：

式 (7)

$$7.0 \times 10^7 \leq \frac{C^2(\tau+\theta)e^{4529/T}}{I \cdot \theta^2} \leq 3.0 \times 10^9$$

式 (8)

$$100 \leq \frac{M}{D+E+F} \leq 40,000$$

式 (9)

$$4.0 \times 10^{-7} \leq \frac{I}{M} \cdot \frac{\theta}{\tau+\theta} \cdot (2.0 \times 10^{-3} \cdot R^2 - 8.5 \times 10^{-2} \cdot R + 1) \leq 1.0 \times 10^{-4}$$

五、發明說明(19)

其中 C 為第一段完全攪拌槽內的聚合比(單體轉化率)(莫耳%)； τ 為第 1 段完全攪拌槽內游離基聚合引發劑的半生期(分鐘)； θ 為在第 1 段完全攪拌槽內平均滯留時間(分鐘)；T 為第 1 段完全攪拌槽內的聚合溫度(絕對溫度)；I 為進料內游離基聚合引發劑的濃度(莫耳/公升)；M 為進料中單體的濃度(莫耳/公升)；而 R 為從第 1 段完全攪拌槽內聚合比和進料單體內的丙烯酸酯濃度算出之常數，可由下式定義：

$$R = m \cdot (3.7 \times 10^{-3} \cdot C + 0.63)$$

其中 m 為進料單體內的丙烯酸酯濃度(莫耳%)，而 D，E 和 F 定義如下式：

$$D = \frac{7.75 \times 10^3 e^{-3674/T} \cdot X}{100 + (7.75 \times 10^3 e^{-3674/T} - 1) \cdot C}$$

$$E = \frac{423 e^{-6021/T} \cdot S}{100 + (423 e^{-6021/T} - 1) \cdot C}$$

$$F = \frac{1.13 \times 10^{-4} e^{4529/T} \cdot C}{\theta \cdot (100 - C)^2}$$

其中 X 為進料內的鏈轉移劑濃度(莫耳/公升)；而 S 為所加溶劑的濃度(莫耳/公升)。

製法 C 中，物料組成物內游離基聚合引發劑濃度，在 1.0×10^{-3} 至 1.6 莫耳% 範圍，以 1.0×10^{-3} 至 1.2 莫耳% 為佳。若游離基聚合引發劑的濃度低於 1.0×10^{-3} 莫耳%，則第 1 段完全攪拌槽內的聚合比低，使第 2 段塞流型反應器內製成的聚合物(甲基丙烯酸甲酯聚合物)比增加

五、發明說明(20)

，而分子量分佈有不當分散。另方面，若超過1.6莫耳%，達成高聚合比的可選定分子量範圍有限，而所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比會極度增加。此外，使用大量聚合引發劑，會引起所製成聚合物透明性劣化的問題。

在製法C中決定上述條件，使式(7)之值可在 7.0×10^{-7} 至 3.0×10^{-9} 範圍，故式(9)之值可在 4.0×10^{-7} 至 1.0×10^{-4} 範圍。若式(7)之值超過 3.0×10^{-9} 而式(9)之值低於 4.0×10^{-7} ，則第1段完全攪拌槽內的聚合比低，致第2段塞流型反應器內製成的聚合物比高，而分子量分佈有不當分散。另方面，若式(7)之值低於 7.0×10^{-7} 而式(9)之值超過 1.0×10^{-4} ，可達成高聚合比，但達成高聚合比的可選定分子量範圍有限，而所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比會極度增加。此外，使用大量聚合引發劑，會引起聚合物產品透明性劣化的問題。

因此，有關游離基聚合引發劑的半生期和分解率，可從上述文獻和資料查得。

此外，製法C中，上述物料組成物內的鏈轉移劑濃度，在 1.0×10^{-3} 至1.0莫耳%範圍，以 1.6×10^{-2} 至1.0莫耳%為佳。若鏈轉移劑的濃度低於 1.0×10^{-3} 莫耳%，則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比會極度上升。另方面，若超過1.0莫耳%，所製成聚合物的分子量會下降，故再也得不到充分的機械性能。

五、發明說明(21)

決定上述條件可使式(8)之值在100至10,000範圍。若式(8)此值超過40,000,則所製成聚合物內具有末端雙鍵的聚合物含量比極度增加。另方面,若低於100,所製成聚合物的分子量過份降低,故再也得不到充分機械性能。

聚合引發劑和鏈轉移劑可分別加料至聚合槽內,使具有相對於所加物料組成物之需要濃度,但以溶解於單體或單體混合物或溶劑內後再加為佳。

另外,聚合引發劑和鏈轉移劑可部份引進第2段塞流型反應器之進口和/或某一中間位置。

製法C中的聚合溫度,於第1段完全攪拌槽內,是在90至180℃範圍,以100至170℃為佳,而第2段塞流型反應器內,是在90至180℃,以100至170℃為佳。第1段槽內的聚合溫度不需始終與第2段槽內相當。若聚合溫度低於90℃,則加熱中極弱到會在200℃或以下切斷的頭對頭相連鍵,即有不當留在所製成聚合物鏈內之虞。另方面,若聚合溫度超過180℃,會明顯產生寡聚物,使聚合物有著色的傾向。

在此製法C中,第1段完全攪拌槽內的平均滯留時間,定為聚合引發劑在聚合溫度時半生期的5至7000倍。若平均滯留時間在聚合引發劑半生期的5倍以下,需要大量聚合引發劑,才能獲得所需聚合比,有損聚合物產品的透明性。另方面,若超過7000倍,需要過份大型聚合槽,在工業上不利。第2段塞流型反應器內的流動時

五、發明說明(22)

間，定在聚合引發劑在聚合溫度時半生期的5至50倍。若流動時間低於聚合引發劑半生期的5倍，無法提高聚合比。另方面，若超過50倍，則需過份大型塞流型反應器。

在此製法C中，聚合是連續進行，使第2段塞流型反應器出口處的聚合比為70至90%。若第2段塞流型反應器出口處的聚合比在70%以下，則單位時間的聚合物產率低，使用二槽的魅力降低。另方面，若第2段反應器內聚合比超過90%，則反應比低，因此需要極大型反應器、高聚合溫度和高濃度引發劑，不切實際。

為利用製法C製備具有優異熱分解抵抗性之聚合物(甲基丙烯酸甲酯聚合物)，選定上述條件，但更好是從反應系除去氧，直至含氧量成為1ppm或以下。

同時，在製法C中，物料之單體或單體混合物總量，常加料至第1段完全攪拌槽，但部份物料可引進第2段塞流型反應器的進口和/或某一中間位置。在此情況下，加料至第1段完全攪拌槽的單體混合物之組成物，不需始終與加料至第2段塞流型反應器之單體混合物相當。物料之進行加料，需使第2段塞流型反應器流出的聚合物內丙烯酸酯單位濃度，可在所需(濃度)。在支流加料時，支流加料的物料量最好為主流加料的1/50至1/5範圍。

按照本發明製法，可抑制特別針對甲基丙烯酸甲酯單體的Trommsdorff效應，並透過穩定控制的聚合反應，

五、發明說明(23)

可以高生產率製成高純度無色甲基丙烯酸甲酯聚合物。

此外，按照本發明製法較佳具體例之製法A，B和C，可得具有高品質的甲基丙烯酸甲酯聚合物。尤其是此等製法容許緊接在聚合步驟之後，即真空蒸發步驟或壓出步驟之後，即可製造具有優異熱分解抵抗性，即優異抗熱性的甲基丙烯酸甲酯聚合物。

其次，本發明參照實施例詳述如下，惟本發明範圍應絲毫不受此等實施例的限制。在實施例內「份」均指「重量份」。

在實施例1至12和比較例1至7中，聚合物的物理性能是按下述程序測量。

(1) 熱分解率是利用熱解重量分析法測量。取約5毫甲基丙烯酸甲酯聚合物放在鉑盤上，在300毫升/分鐘的氮氣流內從室溫加熱至500℃，溫度上升率為2℃/分鐘，使用熱解重量分析(TGA)設備(精工儀器公司製品，RTG 220型)，測量重量損失率變化。在DTG曲線上解聚型密閉分解高峰和隨機分解高峰的轉折點之重量損失率，即為熱分解率。此轉折點在TG條件下，實質上位於300℃。

(2) 聚合比是使用GL科學公司製GC-380型氣體層析儀，測量聚合槽流出反應溶液內未反應單體的濃度，加以測定。

(3) 聚合物的分子量是藉凝膠滲透層析儀(Toso公司製8010型)測量。

五、發明說明(24)

(4) 聚合物總透光率係使用日本電速工業公司製 Z-檢測器 $\Sigma 80$ NDH 型，按 ASTM D1003 規定的透光方法測定。

實施例 1

取 85 份甲基丙烯酸甲酯、4 份丙烯酸甲酯、8 份甲醇、0.032 份 (2×10^{-3} 莫耳 / 公升) 二特丁基過氧、和 0.21 份 (10×10^{-3} 莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇，混合後，將氮氣吹入混合物內，除去溶入其內的氧，因而製成物料溶液。其次，取此物料溶液 5 公斤，置於 6 公升聚合槽內，裝設有加熱媒質循環通過用的夾套，和螺旋帶式攪拌葉片，將此槽密封。再將物料溶液加熱至 150°C ，同時充分攪拌以維持均勻混合狀態，由此進行聚合，直至單體轉化率和聚合物濃度分別達 75% 和 69%。然後，物料溶液以 1 公斤 / 小時比率，連續加料至聚合槽。

聚合溫度維持 150°C ，平均滯留時間 5 小時，此時，聚合溶液黏度、單體轉化率和聚合物濃度，分別穩定維持在 $45\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 、75% 和 69%。接著，此聚合溶液以 1 公斤 / 小時流量取出，加熱至 250°C ，再沖放入減壓下的蒸發槽。如此脫揮發份的聚合物（除去溶劑和單體之聚合物），以融態經揮發槽底取出，利用模具以股條狀壓出，水冷，再以造粒器製粒。

所得顆粒含 0.27% 甲基丙烯酸甲酯、0.01% 丙烯酸甲酯、0.01% 甲醇，為剩餘揮發性成份，外觀良好，即無色透明。此聚合物的物理性能如下：

重量平均分子量 (M_w): 109,000

五、發明說明(25)

總透光率：93%

實施例 2 至 12

利用實施例 1 同樣程序，在各種不同條件下進行聚合，接續經類似蒸發處理，得聚合物粒。在各實施例中，穩定控制聚合反應，得高品質聚合物。表 1 和表 2 表示各物料溶液之組成份，單體轉化率，聚合溶液內的聚合物濃度，和聚合溶液之黏度，而表 5 和表 6 表示剩餘揮發性成份、蒸發處理所得聚合物粒的重量分子量(Mw)和總透光率。

比較例 1

使用實施例 1 同樣設備，取 96 份甲基丙烯酸甲酯與 4 份丙烯酸甲酯、0.6 份(1×10^{-3} 莫耳 / 公升)二特丁基過氧、和 0.28 份(13×10^{-3} 莫耳 / 公升)正十二烷基硫醇混合，再將氮吹入混合物內，除去溶於其內的氧，因而製成物料溶液。其次，取此物料溶液 5 公斤，置於聚合槽內，將此槽密封。再將物料溶液加熱至 150°C ，同時充分攪拌以維持均勻混合狀態，如此進行聚合到單體轉化率和聚合物濃度分別達到 75% 和 69%。然後，將上述物料溶液以 1 公斤 / 小時比率連續進料至聚合槽，聚合溫度維持 150°C ，平均滯留時間為 5 小時。聚合條件與實施例 1 相同，惟連續操作後 120 分鐘，所得聚合溶液的黏度快速上升至 $1,000\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 或以上，以致攪拌困難，亦無法取出聚合溶液。因此，操作不得不停止。

比較例 2

五、發明說明(26)

使用實施例1同樣設備，取88份甲基丙烯酸甲酯與4份丙烯酸甲酯、8份甲苯、 0.032 份(2×10^{-3} 莫耳/公升)二特丁基過氧、和 0.21 份(10×10^{-3} 莫耳/公升)正十二烷基硫醇混合，再將氮吹入混合物內，除去溶於其內的氧，因而製成物料溶液。其次，取此物料溶液5公斤，置於聚合槽內，將此槽密封。再將物料溶液加熱至 150°C ，同時充分攪拌以維持均勻混合狀態，如此進行聚合到單體轉化率和聚合物濃度分別達到75%和69%。然後，將上述物料溶液以1公斤/小時比率連續進料至聚合槽，聚合溫度維持 150°C ，平均滯留時間為5小時。聚合條件與實施例1相同，其中溶劑濃度相等，惟連續操作後240分鐘，所得聚合溶液的黏度快速上升至 $1,000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 或以上，以致攪拌困難，亦無法取出聚合溶液。

比較例3

使用實施例1同樣設備，取88份甲基丙烯酸甲酯與4份丙烯酸甲酯、8份苯、 0.032 份(2×10^{-3} 莫耳/公升)二特丁基過氧、和 0.21 份(10×10^{-3} 莫耳/公升)正十二烷基硫醇混合，製備物料溶液。其次，在比較例2同樣條件下進行連續溶液聚合，惟連續操作後180分鐘，所得聚合溶液的黏度快速上升至 $1,000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 或以上，故難以繼續聚合。

比較例4

使用實施例1同樣設備，取88份甲基丙烯酸甲酯與4

五、發明說明(27)

份丙烯酸甲酯、8份異丁酸甲酯、0.032份(2×10^{-3} 莫耳 / 公升)二特丁基過氧、和0.21份(10×10^{-3} 莫耳 / 公升)正十二烷基硫醇混合，製備物料溶液。其次，在比較例2同樣條件下進行連續溶液聚合，惟連續操作後200分鐘，所得聚合溶液的黏度快速上升至 $1,000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 或以上，故難以繼續聚合。

比較例5

使用實施例1同樣設備，取93份甲基丙烯酸甲酯與4份丙烯酸甲酯、3份甲醇、0.032份(2×10^{-3} 莫耳 / 公升)二特丁基過氧、和0.21份(10×10^{-3} 莫耳 / 公升)正十二烷基硫醇混合，製備物料溶液。其次，在比較例1同樣條件下進行連續溶液聚合，惟連續操作後140分鐘，所得聚合溶液的黏度快速上升至 $100 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 或以上，故難以繼續聚合。

比較例6

使用實施例1同樣設備，取62份甲基丙烯酸甲酯與3份丙烯酸甲酯、35份甲醇和0.005份(0.3×10^{-3} 莫耳 / 公升)2,2'-偶氮雙異丁腈混合，製備物料溶液。其次，在比較例1同樣條件下進行連續溶液聚合，惟聚合溫度為 85°C ，但連續操作開始後，所得聚合溶液即呈渾濁漿狀，聚合物即沉積於聚合槽的聚合物排出管，把管堵塞，以致難以繼續聚合。

比較例7

使用實施例1同樣設備，取88份甲基丙烯酸甲酯與4

五、發明說明 (28)

份丙烯酸甲酯、8份甲醇、0.008份(5×10^{-4} 莫耳 / 公升)二特丁基過氧、和0.63份(30×10^{-3} 莫耳 / 公升)正十二烷基硫醇混合，製備物料溶液。其次，聚合溫度維持在 210°C ，平均滯留時間為5小時，此時，所得聚合溶液的黏度、單體轉化率和聚合物濃度，分別穩定維持在 $5\text{Pa} \cdot \text{sec}$ 、76%和70%。其次，此聚合溶液以1公斤 / 小時流量取出，加熱至 250°C ，再沖放入減壓下的蒸發槽。如此脫揮發份的聚合物，以融態經揮發槽底取出，利用模具以股條狀壓出，水冷，再以造粒器製粒。如此所得顆粒含0.27%甲基丙烯酸甲酯、0.01%丙烯酸甲酯、和0.01%甲醇，做為剩餘揮發性成份，外觀為淡黃色。此聚合物的物理性能如下：

重量平均分子量(Mw): 85,000

總透光率: 89%

比較例1至7的結果一同列於表3和表4。

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
物料溶液的組成份 (份)			
(1) 溶劑	ME 8	ME 18	ME 28
(2) MMA	88	79	70
(3) 共聚單體	MA 4	MA 3	MA 2
聚合條件			
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	DBP 2	DBP 2	DBP 1
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	DDM 10	DDM 5	DDM 2
聚合溫度	150	160	150
結果			
單體轉化率 (%)	75	78	68
聚合物濃度 (wt%)	69	64	49
聚合物黏度 (Pa·sec)	45	7	1

表上縮寫代號意義如下 (以下同此)

MMA: 甲基丙烯酸甲酯

MA: 丙烯酸甲酯

DBP: 二特丁基過氧

DDM: 正十二烷基硫醇

註: 表上單體轉化率和聚合物濃度, 是在連續聚合開始後立刻測量之值。

註: 表上聚合物黏度, 是在連續聚合中斷前立刻測量之值。

五、發明說明(30)

表 1 (續)

	實施例 4	實施例 5	實施例 6
物料溶液的組成份(份)			
(1) 溶劑	ME 8	ME 8	ME 8
(2) MMA	79	88	88
(3) 共聚單體	MA 3	MA 4	MA 4
聚合條件			
聚合引發劑(10^{-3} mol/l)	DBP 1	DAP 1	DBP 1.8
鏈轉移劑(10^{-3} mol/l)	DDM 6	DDM 10	DDM 10
聚合溫度	150	160	150
結果			
單體轉化率(%)	68	75	75
聚合物濃度(wt%)	56	69	69
聚合物黏度(Pa·sec)	2	46	50

表上 DAP 指二特戊基過氧(以下同此)。

五、發明說明 (31)

表 2

	實施例 7	實施例 8	實施例 9
物料溶液的組成份 (份)			
(1) 溶劑	ME 8	ME 8	ME 8
(2) MMA	88	88	88
(3) 共聚單體	MA 4	MA 4	MA 4
聚合條件			
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	BPB 1.8	BPE 4	DBP 2
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	DDM 10	DDM 10	NOM 10
聚合溫度	150	120	150
結果			
單體轉化率 (%)	75	75	75
聚合物濃度 (wt%)	69	69	69
聚合物黏度 (Pa · sec)	48	110	47

表上 BPB 指二特丁基過氧苯甲酸酯 (以下同此)。

五、發明說明 (32)

表 2 (續)

	實施例 10	實施例 11	實施例 12
物料溶液的組成份(份)			
(1) 溶劑	ME 8	ME 8	ME 8
(2) MMA	88	88	88
(3) 共聚單體	MA 4	EA 4	BA 4
聚合條件			
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	DBP 2	DBP 2	DBP 1
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	TBM 10	DDM 10	DDM 10
聚合溫度	150	150	150
結果			
單體轉化率 (%)	75	75	75
聚合物濃度 (wt%)	69	69	69
聚合物黏度 (Pa·sec)	44	42	40

表上縮寫代號意義如下(以下同此)。

EA: 丙烯酸乙酯

BA: 丙烯酸丁酯

TBM: 特丁基硫醇

五、發明說明 (33)

表 3

	比較例 1	比較例 2
物料溶液的組成份 (份)		
(1) 溶劑	None	TOL 8
(2) MMA	96	88
(3) 共聚單體	MA 4	MA 4
聚合條件		
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	DBP 1	DBP 2
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	DDM 13	DDM 9
聚合溫度	150	150
結果		
單體轉化率 (%)	69	75
聚合物濃度 (wt%)	69	69
聚合物黏度 (Pa·sec)	>1000	>1000

表上 TOL 指甲苯 (以下同此)。

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

表 3 (續)

	比較例 3	比較例 4
物料溶液的組成份(份)		
(1) 溶劑	BEN 8	MIB 8
(2) MMA	88	88
(3) 共聚單體	MA 4	MA 4
聚合條件		
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	DBP 2	DBP 2
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	DDM 9	DDM 9
聚合溫度	150	150
結果		
單體轉化率(%)	75	75
聚合物濃度(wt%)	69	69
聚合物黏度(Pa·sec)	>1000	>1000

表上縮寫代號意義如下(以下同此)。

BEN: 苯

MIB: 異丁酸甲酯

五、發明說明 (35)

表 4

	比較例 5	比較例 6	比較例 7
物料溶液的組成份(份)			
(1) 溶劑	ME 3	ME 35	ME 8
(2) MMA	93	62	88
(3) 共聚單體	MA 4	MA 3	MA 4
聚合條件			
聚合引發劑 (10^{-3} mol/l)	DBP 1	AIBN 0.3	DBP 0.5
鏈轉移劑 (10^{-3} mol/l)	DDM 5	-	DDM 30
聚合溫度	150	85	210
結果			
單體轉化率 (%)	68	30	76
聚合物濃度 (wt%)	66	19	70
聚合物黏度 (Pa·sec)	>100	淤漿之製備	5

表上 AIBN 指 2,2'-偶氮雙異丁腈。

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

表 5

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
重量平均分子量 (x100)	109	101	105
總透光率 (%)	93	93	93
顆粒內剩餘揮發性成份 (%)			
(1) MMA	0.27	0.29	0.35
(2) 共聚單體	MA 0.01	MA 0.02	MA 0.02
(3) 溶劑	ME 0.01	ME 0.01	ME 0.03

表上 ND 指在測定限定 (0.01%) 或以下。

表 5 (續)

	實施例 4	實施例 5	實施例 6
重量平均分子量 (x100)	108	106	110
總透光率 (%)	93	93	93
顆粒內剩餘揮發性成份 (%)			
(1) MMA	0.33	0.32	0.31
(2) 共聚單體	MA 0.02	MA 0.01	MA 0.01
(3) 溶劑	ND	ME 0.01	ME 0.01

五、發明說明 (37)

表 6

	實施例 7	實施例 8	實施例 9
重量平均分子量 (x100)	108	105	104
總透光率 (%)	93	93	93
顆粒內剩餘揮發性成份 (%)			
(1) MMA	0.30	0.34	0.32
(2) 共聚單體	MA 0.01	MA 0.01	MA 0.01
(3) 溶劑	ME 0.01	ME 0.01	ME 0.01

表上 ND 指在測定限定 (0.01%) 或以下。

表 6 (續)

	實施例 10	實施例 11	實施例 12
重量平均分子量 (x100)	105	107	103
總透光率 (%)	93	93	93
顆粒內剩餘揮發性成份 (%)			
(1) MMA	0.32	0.32	0.32
(2) 共聚單體	MA 0.01	EA 0.01	BA 0.03
(3) 溶劑	ME 0.01	ME 0.01	ME 0.01

五、發明說明 (38)

實施例 13

取正十二烷基硫醇和 2,2'-偶氮雙異丁腈、與 88.3 份 (8.11 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯、5.5 份 (0.69 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、和 6.2 份 (1.79 莫耳 / 公升) 甲醇之混合物混拌，使正十二烷基硫醇和 2,2'-偶氮雙異丁腈，可分別為 0.15 莫耳 % (0.016 莫耳 / 公升) 和 4.2×10^{-3} 莫耳 % (0.45 莫耳 / 公升)。其次，將所得組成物以 1 公斤 / 小時，連續加料至裝設螺旋帶式葉片之 10 公升完全攪拌槽，進行連續聚合。

槽內所得反應溶液量為 5 公斤。

因此，平均滯留時間為 5 小時。

調節夾套溫度使聚合溫度可在 150℃。所製成聚合物的聚合比和重量平均分子量，分別穩定在 61.5% 和 85,000，可以從事穩定操作。

反應溶液利用齒輪泵經由槽底抽出，使聚合槽內的溶液表面一定，而抽出的反應溶液則利用熱交換器加熱至 250℃，再連續沖放入壓力調節至 10 Torr 的揮發槽內。然後，無揮發物的融態聚合物，利用齒輪泵以股條形經揮發槽底抽出，再切成粒。此外，由聚合槽流出的反應溶液，可利用沉析和淨化而得聚合物。

表 7 表示所用單體、單體內的丙烯酸酯、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑等之濃度，所用聚合引發劑的半生期，設定平均滯留時間，聚合溫度，達成的聚合比，將此等結果代入式 (1) 至 (3) 內所得之值，以及所製成聚合

五、發明說明 (39)

物利用熱解重量分析測得之熱分解率。

對不經加熱過程的沉析淨化聚合物，和已經加熱過程的真空脫揮發物聚合物，檢查其熱分解抵抗性，結果分別列於第 1 和 2 圖。二種聚合物的熱分解開始溫度為 300℃，而 TG 和 DTG 曲線罕見差異，顯然無論聚合步驟和揮發步驟如何，均可得具有優異熱分解抵抗性的聚合物。使用 Arburg 公司製 75 噸射出成型機，將真空脫揮發份聚合物在 260℃ 成型為圓板，直徑 150mm，厚 3mm，但絲毫看不出發生銀色條紋。成型品的總透光率為 93%，意即透明性優異。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

表 7

物料溶液 (mol/l)	
甲基丙烯酸甲酯	8.11
丙烯酸甲酯	0.69
甲醇	1.79
正十二烷基硫醇	0.016
2,2'-偶雙異丁腈	4.5×10^{-4}
聚合引發劑的半生期 τ (min)	0.06
平均滯留時間 θ (min)	300
θ / τ	4910
聚合溫度 (°C)	150
聚合比 (mol%)	61.5
式(1)之值	1.3×10^{-9}
式(2)之值	9.9×10^{-3}
式(3)之值	2.0×10^{-5}
不經加熱過程的聚合物熱分解率 (wt%)	0.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

實施例 14 和 15

按照實施例 13 同樣程序，在表 8 所示各種條件下，進行連續聚合。

在各實施例中，穩定控制聚合反應，得具有熱分解抵抗性的聚合物。表 8 表示物料組成份、聚合條件、聚合比和樹脂性能（重量平均分子量，聚合物內的共聚單體比率，和熱分解率）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(42)

表 8

	實施例 14	實施例 15
物料組成份		
MMA (份)	82.9	71.0
(mol/l)	7.54	6.20
共聚單體	MA	EA
(份)	3.8	6.8
(mol/l)	0.46	0.80
溶劑	甲醇	甲醇
(份)	13.3	22.2
(mol/l)	3.81	6.25
聚合引發劑	AIBN	DAP
(10^{-3} mol%)	1.3	9.8
(10^{-3} mol/l)	0.2	1.3
聚合引發劑的半生期 τ (min)	0.06	5.26
鏈轉移劑	DDM	DDM
(mol%)	0.13	0.03
(10^{-3} mol/l)	15.4	4.0
聚合條件		
聚合溫度(℃)	150	160
平均滯留時間 θ (min)	390	250
θ / τ	6,373	48
聚合比(mol%)	52.0	70.7
樹脂性能		
重量平均分子量(Mw)	78,000	90,000
熱分解率(wt%)	0.6	1.4
成型物之性能		
發生銀色條紋	無	無
發生空隙	無	無
總透光率(%)	92 3	92 3

表上 DAP 指二特戊基過氧(以下同此)。

五、發明說明(43)

比較例 8

取包括 50.1 份 (4.29 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯, 1.8 份 (0.21 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、48.1 份 (12.9 莫耳 / 公升) 甲醇、 5.7×10^{-4} 莫耳 % (0.1 毫莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇, 和 0.017 莫耳 % (3.0 毫莫耳 / 公升) 二特戊基過氧的組成物, 一如實施例 13, 以 1.67 公斤 / 小時連續加料至同樣聚合槽, 在聚合溫度 140°C 進行連續聚合, 平均滯留時間 180 分鐘 ($\theta / \tau = 4.0$)。在此情況下, 所製成聚合物的聚合比和重量平均分子量, 分別穩定在 67.7% 和 73,000, 可從事穩定操作。

表 9 表示所用單體、單體內的丙烯酸酯、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑之濃度, 所用聚合引發劑的半生期, 設定平均滯留時間, 聚合溫度, 達到的聚合比, 將此等結果代入式 (1) 至 (3) 內所得之值, 以及所製成聚合物利用熱解重量分析測得之熱分解率。

對操作開始後 15 小時, 從聚合槽流出的所得反應溶液, 利用再沉析和淨化所得聚合物 (不經加熱過程), 和經 250°C 真空揮發的聚合物 (經加熱過程), 一如實施例 13 檢查熱分解率, 結果分別列於第 3 和 4 圖。

自聚合槽流出的聚合物和經 250°C 真空揮發的聚合物, 其熱分解開始溫度都是 250°C 。自聚合槽流出的聚合物到 300°C 的分解率為 8.8%。

在二 DTG 曲線上, 二高峰出現在約 280°C 和 370°C , 但經真空蒸發的聚合物, 其高峰在 280°C 稍降。

五、發明說明(44)

可推知在真空揮發時，具有末端雙鍵的聚合物部份分解。

真空脫揮發份的聚合物，使用 Arburg 公司製 75 噸射出成型機在 260℃ 成型為圓板，直徑 150mm，厚 3mm，但未發生銀色條紋，成型品的總透光率為 89.5%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

表 9

物料濃度 (mol/l)	
甲基丙烯酸甲酯	4.29
丙烯酸甲酯	0.21
甲醇	12.9
正十二烷基硫醇	1.0×10^{-4}
二特成基過氧	0.003
聚合引發劑的半生期 τ (min)	44.9
平均滯留時間 θ (min)	180
聚合溫度 (°C)	140
聚合比 (mol%)	67.7
式 (1) 之值	6.7×10^{-8}
式 (2) 之值	1.9×10^{-3}
式 (3) 之值	2.8×10^{-4}
不經加熱過程的聚合物熱分解率 (wt%)	9.0

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

比較例 9

取包括 78.1 份 (7.18 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯, 2.58 份 (0.32 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、19.2 份 (1.94 莫耳 / 公升) 甲苯、0.01 莫耳 % (1.0 莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇, 和 0.04 莫耳 % (4.0 毫莫耳 / 公升) 二特丁基過氧的組成物, 連續加料至聚合槽, 在聚合溫度 150℃ 進行連續聚合, 平均滯留時間為 300 分鐘 ($\theta / \tau = 9.3$)。在此情況下, 所製成聚合物的聚合比和重量平均分子量, 分別穩定在 80.7% 和 97,000, 可進行操作。

對操作開始後 15 小時, 自聚合槽流出的所得反應溶液, 利用再沉析和淨化製得聚合物, 和經 270℃ 真空揮發的聚合物, 檢定熱分解抵抗溫度, 二聚合物均為 250℃。聚合槽流出的聚合物至 300℃ 的分解率為 11.0%。

實施例 16

為在完全攪拌的串聯二段槽內進行連續聚合, 使用 10 公升完全攪拌槽, 具有第一和第二槽, 各設螺旋帶式葉片。

取正十二烷基硫醇和二特戊基過氧, 與 88.4 份甲基丙烯酸甲酯、3.0 份丙烯酸甲酯和 8.6 份甲醇的混合物混拌, 使正十二烷基硫醇和二特戊基過氧的濃度, 可分別為 0.11 莫耳 % 和 2.7 莫耳 %。其次, 如此所得組成物以 1 公斤 / 小時連續加料至第一槽, 同時利用齒輪泵經槽底抽出, 再引進第二槽內。各槽內所得反應溶液量均調至 5 公斤, 藉控制流量維持溶液表面在一定液位。二槽的

五、發明說明 (47)

平均滯留時間均定為180分鐘，調節夾套溫度使聚合溫度可在150℃。所以，平均滯留時間為聚合引發劑半生期的10.1倍。第一和第二槽內聚合比分別為47.1%和71.0%，所得聚合物的平均分子量為90,000。

表10至11表示所用單體、單體內丙烯酸酯、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑之濃度，所用聚合引發劑的半生期，設定平均滯留時間，聚合溫度，達成聚合比，以此等結果代入式(4)至(6)內所得之值，以及所製成聚合物利用熱解重量分析測得熱分解率。

對未經加熱過程的再沉析淨化聚合物，和經加熱過程的真空脫揮發份聚合物，檢定熱分解抵抗性，結果二聚合物的熱分解開始溫度實質上為300℃。此外，TG和DTG曲線罕見差異，不論聚合步驟和揮發步驟如何，均可得具有優異熱分解抵抗性的聚合物。真空脫揮發份聚合物使用Arburg公司製75噸射出成型機，在260℃成型為圓板，直徑150mm，厚3mm，但絲毫未見發生銀色條紋。成型品的總透光率為93%，意即透明性優異。

實施例 17

按照實施例16同樣程序，在表10和表11所示各種條件下，進行連續聚合。在此實施例中，可穩定控制聚合反應，得具有優異熱分解抵抗性的聚合物。表10和表11表示物料組成份、聚合條件、樹脂的聚合比和性質（重量平均分子量，聚合物內共聚單體量，組成份比和熱分解率）。

五、發明說明 (48)

表 10

	實施例 16	實施例 17
物料組成份		
(1) 第一槽主流進料組成份		
MMA (份)	88.4	85.0
共聚單體 (份)	MA 3.0	BA 4.9
溶劑 (份)	甲醇 8.6	甲醇 10.0
聚合引發劑 (10^{-3} mol%)	DAP 3.2	DBP 3.6
鏈轉移劑 (mol%)	DDM 0.13	OM 0.094
(2) 第二槽支流進料組成份		
MMA (份)	73.1	90.0
共聚單體 (份)	26.9	10.0
聚合引發劑 (10^{-3} mol%)	102	21
鏈轉移劑 (10^{-3} mol%)	280	300
主流進料 / 支流進料 (重量比)	33.4/1	13.9/1

表上縮寫代號意義如下 (以下同此)。

DBT: 二特丁基過氧

OM: 正辛基硫醇

五、發明說明(49)

表 11

	實施例 16	實施例 17
聚 合 條 件		
(1) 第一槽		
聚合溫度(℃)	150	160
平均滯留時間 θ (min)	180	180
聚合引發劑半生期 τ (min)	15.8	22.8
第一槽內聚合比(%)	47.1	54.3
(2) 第二槽		
聚合溫度(℃)	150	160
平均滯留時間 θ (min)	180	180
聚合引發劑半生期 τ (min)	15.8	22.8
第二槽內聚合比(%)	71.0	74.1
樹 脂 性 質		
重量平均分子量(Mw)	90,000	81,000
式(4)之值	5.7×10^{-9}	3.2×10^{-9}
式(5)之值	13,000	11,000
式(6)之值	2.9×10^{-5}	2.8×10^{-5}
熱分解率(wt%)	1.4	0.5
成 型 品 的 性 能		
發生銀色條紋	無	無
發生空隙	無	無
總透光率(%)	93	93

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50)

比較例 10

取包括 58.2 份 甲基丙烯酸甲酯、2.0 份 丙烯酸甲酯、39.8 份 甲苯、0.032 莫耳 % 正十二烷基硫醇、和 0.020 莫耳 % 二特戊基過氧之組成物，以 1.67 公斤 / 小時連續加料於第一槽，以及包括 90.0 份 甲基丙烯酸甲酯，10.0 份 丙烯酸甲酯，0.012 莫耳 % 正十二烷基硫醇、和 0.019 莫耳 % 二特戊基過氧之另一組成物，以 120 公斤 / 小時引進第二槽。在二槽中，於聚合溫度 140℃ 進行連續聚合，平均滯留時間 180 分鐘。所以，平均滯留時間為聚合引發劑半生期的 3.4 倍。操作維持第一段槽內聚合比 63.8%，而第二段槽內聚合比 82.2%，使所得聚合物的重量平均分子量為 86,000。

表 12 表示所用單體、單體內丙烯酸酯、甲苯、聚合物引發劑和鏈轉移劑之濃度，所用聚合引發劑的半生期，設定平均滯留時間，聚合溫度，達成聚合比，以此等結果代入式 (4) 至 (6) 所得之值，以及所製成聚合物利用熱解重量分析測得熱分解率。

對操作開始後 15 小時，自第二槽流出所得反應溶液，經沉析淨化製得 (未經加熱過程) 的聚合物，和經 250℃ 真空揮發 (經加熱過程) 的聚合物，按實施例 16 檢定熱分解抵抗性，結果分別如第 5 和 6 圖所示。自第二槽流出的聚合物和經 250℃ 真空揮發的聚合物，其熱分解開始溫度均為 250℃。自第二槽流出的聚合物至 300℃ 的分解率為 7.0%。二 DTG 曲線上的二高峰均出現在約 280℃ 和

五、發明說明(51)

370℃，但經真空揮發的聚合物，其高峰在280℃稍降。
可推知具有末端雙鍵的聚合物，在真空揮發時部份分解。

真空脫揮發份的聚合物，使用Arburg公司的75噸射出成型機，在260℃成型為圓板，直徑150mm，厚3mm，但發生銀色條紋，使成型品渾濁。成型品的總透光率為89.％。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

表 12

物料濃度	
第一槽內主流進料組成物 (mol/l)	
甲基丙烯酸甲酯	5.29
丙烯酸甲酯	0.21
甲苯	3.93
正十二烷基硫醇	0.003
二特成基過氧	0.002
第二槽內支流進料組成物 (mol/l)	
甲基丙烯酸甲酯	8.47
丙烯酸甲酯	1.10
正十二烷基硫醇	0.001
二特戊基過氧	0.002
主流進料 / 支流進料 (重量比)	14.0/1
聚合條件	
第一槽	
聚合溫度 (°C)	150
平均滯留時間 θ (min)	300
聚合比 (mol%)	74.0
第二槽	
聚合溫度 (°C)	150
平均滯留時間 θ (min)	300
聚合比 (mol%)	85.0
式 (4) 之值	2.0×10^{-8}
式 (5) 之值	2.9×10^{-3}
式 (6) 之值	2.5×10^{-4}
未經加熱過程的聚合物之熱分解率 (%)	7.0

五、發明說明(53)

比較例 11

取包括 60.2 份 (5.44 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯, 0.6 份 (0.06 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、37.4 份 (10.24 莫耳 / 公升) 甲醇、和 0.007 莫耳 % (1.1 莫耳 / 公升) 2,2'-偶氮雙異丁腈之組成物, 按實施例 16, 以 1.67 公斤 / 小時連續加料於第一槽, 以及包括 95.0 份 (8.93 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯、5.0 份 (0.55 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯和 0.12 莫耳 % (11.5 毫莫耳 / 公升) 2,2'-偶氮雙異丁腈之另一組成物, 以 120 公斤 / 小時引進於第二槽。在第一和第二槽, 於聚合溫度 130℃ 進行連續聚合, 平均滯留時間 180 分鐘。故平均滯留時間為聚合引發劑半生期的 479 倍。操作維持第一段槽內聚合比為 60.3%, 第二段槽內聚合比為 82.7%, 使所得聚合物的重量平均分子量為 79,000。

對操作開始後 15 小時, 從第二槽 15 流出的所得反應溶液, 利用沉析淨化製得 (未經加熱過程) 的聚合物, 和經 250℃ 真空揮發 (經加熱過程) 的聚合物, 按照實施例 16 檢定熱分解抵抗性, 二聚合物的熱分解開始溫度均為 250℃。自第二槽流出的聚合物至 300℃ 的分解率為 8.2%。二 DTG 曲線上, 高峰出現在約 280℃ 和 370℃, 惟經真空揮發的聚合物, 高峰在 280℃ 稍降。可推知具有末端雙鍵的聚合物, 在 250℃ 真空揮發時即部份分解。

實施例 18

為使用完全攪拌和塞流型反應器的串聯二段槽, 進行

五、發明說明 (54)

連續聚合，在第一段和第二段分別使用裝設螺旋帶式葉片之10公升完全攪拌槽和內徑3/4吋之靜態混合器。

取包括85.5份甲基丙烯酸甲酯、5.5份丙烯酸甲酯、8.9份甲醇、0.11莫耳%正十二烷基硫醇、和2.3毫莫耳%二特戊基過氧之組成物，以1公斤/小時連續加料於第一槽，並同時利用齒輪泵經槽底抽出，引進靜態混合器內。第一槽內所得反應溶液量調至5公斤，藉控制流量維持溶液表面於一定液位。平均滯留時間定為180分鐘，第二槽內流動時間定為120分鐘。調節夾套溫度，使聚合溫度在150℃。

第一和第二段內聚合比分別為45.7%和86.0%，所得聚合物的重量平均分子量為90,000。

另方面，反應溶液利用齒輪泵經第二段靜態混合器底抽出，以熱交換器加熱至250℃，再沖放入壓力調至10 Torr的揮發槽內。然後，無揮發份的融態聚合物利用齒輪泵以股條狀，經揮發槽底抽出，再切成粒。此外，從第二段靜態混合器流出的反應溶液，利用沉析淨化亦可得聚合物。

表13至14表示所用單體、單體內丙烯酸酯、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑之濃度，所用聚合引發劑之半生期，設定平均滯留時間，聚合溫度，達成的聚合比，以此等結果代入式(7)至(9)所得之值，以及所製成聚合物利用熱解重量分析測得熱分解率。

對未經加熱過程的再沉析淨化聚合物，和經加熱過程

五、發明說明 (55)

的真空脫揮發份聚合物，檢定熱分解抵抗性，結果，二聚合物的熱分解開始溫度實質上為300℃。此外，TG和DTG曲線間罕見差異，顯示無論聚合步驟和揮發步驟如何，均可得具有優異熱分解抵抗性之聚合物。真空脫揮發份聚合物使用Arburg公司製75噸射出成型機，在260℃成型為圓板，直徑150mm，厚3mm，但絲毫未見發生銀色條紋。成型品的總透光率為93%，即透明性優異。

實施例 19

按照實施例18同樣程序，在表13和14所示各種條件下，進行連續聚合。在此實施例中，可穩定控制聚合反應，得具有優異熱分解抵抗性的聚合物。表13和14表示物料組成份、聚合條件、樹脂的聚合比和性質（重量平均分子量、聚合物內共聚單體量、組成份比和熱分解比）。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

表 13

	實施例 18	實施例 19
物料組成份		
(1) 第一槽主流進料組成份		
MMA (份)	85.5	86.0
共聚單體 (份)	MA 5.5	BA 3.9
溶劑 (份)	甲醇 10.4	甲醇 10.0
聚合引發劑 (10^{-3} mol%)	DAP 2.3	DBP 3.6
鏈轉移劑 (mol%)	OM 0.11	DDM 0.094
(2) 第二段塞流型反應器之組成物		
MMA (份)	93.5	80.0
共聚單體 (份)	6.5	20.0
聚合引發劑 (10^{-3} mol%)	DAP 105	DBP 103
鏈轉移劑 (10^{-3} mol%)	105	206
主流進料 / 支流進料 (重量比)	10.0/1	20.0/1

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(57)

表 14

	實施例 18	實施例 19
聚 合 條 件		
(1) 第一槽		
聚合溫度(℃)	150	160
平均滯留時間 θ (min)	180	300
聚合引發劑半生期 τ (min)	15.8	11.6
第一槽內聚合比(%)	45.7	56.6
(2) 第二段塞流型反應器		
聚合溫度(℃)	150	150
流動時間(min)	120	120
聚合引發劑半生期 τ (min)	15.8	11.6
第二段靜態混合器出口處	86.0	87.1
聚合比		
樹 脂 性 質		
重量平均分子量(M_w)	90,000	93,000
式(7)之值	2.1×10^{-9}	1.1×10^{-9}
式(8)之值	1.6×10^{-4}	1.2×10^{-4}
式(9)之值	1.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}
熱分解率(wt%)	1.4	0.9
成 型 品 之 性 能		
發生銀色條紋	無	無
發生空隙	無	無
總透光率(%)	93	93

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(58)

比較例 12

取包括 57.5 份 (5.23 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯, 2.6 份 (0.27 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、39.9 份 (3.74 莫耳 / 公升) 甲苯、0.021 莫耳 % (2.0 毫莫耳 / 公升) 二特戊基過氧、和 0.021 莫耳 % (2.0 毫莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇之組成物, 以 1.67 公斤 / 小時連續加料至第一槽再引進第二反應器靜態混合器。此外, 取包括 80.0 份 (7.53 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯、20.0 份 (2.19 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、0.051 莫耳 % (5.0 毫莫耳 / 公升) 二特戊基過氧、和 0.051 莫耳 % (5.0 毫莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇, 以 167 公斤 / 小時引至靜態混合器的進口。在二反應器內, 於聚合溫度 140℃ 進行聚合, 平均滯留時間 3 小時, 流動時間 2 小時。所以, 平均滯留時間為聚合引發劑半生期的 3.4 倍, 和流動時間的 2.3 倍。

結果, 第一段內的聚合比為 58.3%, 第二反應器靜態混合器出口處的聚合比為 88.2%, 而所得聚合物的重量平均分子量為 79,000。

表 15 表示所用單體、單體內丙烯酸酯、甲醇、聚合引發劑和鏈轉移劑之濃度, 所用聚合引發劑的半生期, 設定平均滯留時間, 聚合溫度, 達成聚合比, 以此等結果代入式 (7) 至 (9) 所得之值, 以及所製成聚合物利用熱解重量分析之熱分解率。

對操作開始後 15 小時, 從第二反應器靜態混合器流出的所得反應溶液, 利用沉析淨化製得 (未經加熱過程) 之

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

聚合物，以及經 250℃ 真空揮發（經加熱過程）之聚合物，按照實施例 18 檢定熱分解抵抗性，結果分別如第 7 和 8 圖所示。從第二反應器流出的聚合物和經 250℃ 真空揮發的聚合物，其熱分解開始溫度均為 250℃。從第二反應器流出的聚合物至 300℃ 的分解率為 7.0%。在二 DTG 曲線上，二高峰出現在約 280℃ 和 370℃，惟經真空揮發的聚合物，其高峰在 280℃ 稍降。可推知具有末端雙鍵的聚合物，在 250℃ 真空揮發時部份分解。

真空脫揮發份聚合物使用 Arburg 公司製 75 噸射出成型機，在 260℃ 成型為圓板，直徑 150mm，厚 3mm，惟發生銀色條紋，使成型品渾濁。成型品的總透光率為 90%。

（請先閱讀背面之注意事項）

寫本頁

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

表 15

物料濃度

第一槽內主流進料組成物 (mol/l)

甲基丙烯酸甲酯	5.23
丙烯酸甲酯	0.27
甲苯	3.94
正十二烷基硫醇	0.002
二特成基過氧	0.002

塞流型反應器內支流進料組成物 (mol/l)

甲基丙烯酸甲酯	7.53
丙烯酸甲酯	2.19
正十二烷基硫醇	0.005
二特成基過氧	0.005

聚合條件

第一槽

聚合溫度 (°C)	140
平均滯留時間 θ (min)	180
第一槽內聚合比 (mol%)	58.3

第二段靜態混合器

聚合溫度 (°C)	140
流動時間 θ (min)	120
第二段靜態混合器出口處聚合比	88.2

式 (7) 之值 9.2×10^{-6} 式 (8) 之值 2.8×10^{-3} 式 (9) 之值 1.5×10^{-4}

不經加熱過程之聚合物熱分解率 (wt%) 7.0

五、發明說明(61)

比較例 13

取包括 63.8 份 甲基丙烯酸甲酯、1.7 份 丙烯酸甲酯、34.5 份 甲醇、0.021 莫耳 % 正十二烷基硫醇、和 0.032 莫耳 % 二特丁基過氧之組成物，以 1.67 公斤 / 小時連續加料至第一槽，和包括 90.0 份 甲基丙烯酸甲酯、10.0 份 丙烯酸甲酯、0.05 莫耳 % 正十二烷基硫醇、和 0.05 莫耳 % 二特丁基過氧之另一組成物，以 110 公斤 / 小時引進第二段靜態混合器。在二反應器內，於聚合溫度 140℃ 進行連續聚合，第一槽內平均滯留時間 3 小時，第二段靜態混合器內流動時間 2 小時。

操作維持第一段內聚合比 62.7%，第二段內聚合比 88.0%，使所得聚合物的重量平均分子量為 100,000。

對操作開始後 15 小時，從靜態混合器流出的所得反應溶液，利用沉析淨化製得聚合物，和經 250℃ 真空揮發的聚合物，檢測其熱分解抵抗性，結果，二聚合物樣品的熱分解開始溫度為 250℃。

從第二反應器流出的聚合物至實質發生密封分解的 300℃ 之分解率為 9.5%。在二 DTG 曲線上，二高峰出現在約 280℃ 和 370℃，惟經真空揮發的聚合物，高峰在 280℃ 稍降。可推知具有末端雙鍵的聚合物，在 250℃ 真空揮發時部份分解。

五、發明說明 (62)

比較例 14

將 57.8 份 (5.26 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯、2.2 份 (0.24 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯及 40.0 份 (3.95 莫耳 / 公升) 甲苯與 5830×10^{-3} 莫耳 % (550 毫莫耳 / 公升) 2,2'-偶氮二異丁腈及 0.26 莫耳 % (25 毫莫耳 / 公升) 正 - 十二烷基硫醇予以混合，以製備原料組成物。

利用與實施例 13 相同之裝置及方法，並在表 16 所示各種條件下實施連續聚合。表 16 顯示原料組成、聚合條件 (聚合溫度、平均滯留時間、單體轉化率)、樹脂之特性 (重量平均分子量、熱分解率)、成型品之特性 (銀色條紋之發生、空隙之發生、總透光率)。

比較例 15

將 57.8 份 (5.26 莫耳 / 公升) 甲基丙烯酸甲酯、2.2 份 (0.24 莫耳 / 公升) 丙烯酸甲酯、40.0 份 (3.95 莫耳 / 公升) 甲苯、 140×10^{-3} 莫耳 % (13 毫莫耳 / 公升) 2,2'-偶氮二異丁腈及 0.01 莫耳 % (1 毫莫耳 / 公升) 正 - 十二烷基硫醇予以混合，以製備原料組成物。

利用與實施例 13 相同之裝置及方法，並在表 16 所示各種條件下實施連續聚合。表 16 顯示原料組成、聚合條件 (聚合溫度、平均滯留時間、單體轉化率)、樹脂之特性 (重量平均分子量、熱分解率)、成型品之特性 (銀色條紋之發生、空隙之發生、總透光率)。

五、發明說明 (63)

表 16

比較例編號	14	15
原料組成		
MMA (份)	57.8	57.8
(mol/l)	5.26	5.26
MA (份)	2.2	2.2
(mol/l)	0.24	0.24
甲苯 (份)	40.0	40.0
(mol/l)	3.95	3.95
聚合引發劑種類		
聚合引發劑量 (10^{-3} mol)	AIBN	AIBN
(mmol/l)	5.8	0.14
	550	13
鏈轉移劑種類		
鏈轉移劑 (mol%)	DM	DM
(mmol/l)	0.26	0.01
	25	1
聚合條件		
聚合溫度 (°C)	80	130
平均滯留時間 θ (分)	300	300
聚合結果		
單體轉化率 (mol%)	40	82
聚合物濃度 (重量%)	24	49
樹脂特性		
重量平均分子量 ($\times 10000$)	11.0	7.7
熱分解率 (重量%)	11	15
成型物之性能		
發生銀色條紋	有	有
發生空隙	有	有
總透光率 (%)	90	90

註) MMA : 甲基丙烯酸甲酯
 MA : 丙烯酸甲酯
 AIBN : 2,2'-偶氮二異丁腈
 DM : 正-十二烷基硫醇

五、發明說明 (64)

圖式簡單說明

第 1 圖表示實施例 13 中沈析純化所得聚合物 TG (熱解重量分析法) 曲線和 DTG (差示熱解重量分析法) 曲線 ;

第 2 圖表示實施例 13 中經真空蒸發的聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

第 3 圖表示比較例 8 中沈析純化所得聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

第 4 圖表示比較例 8 中經真空蒸發的聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

第 5 圖表示比較例 10 中沈析純化所得聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

第 6 圖表示比較例 10 中經真空蒸發的聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

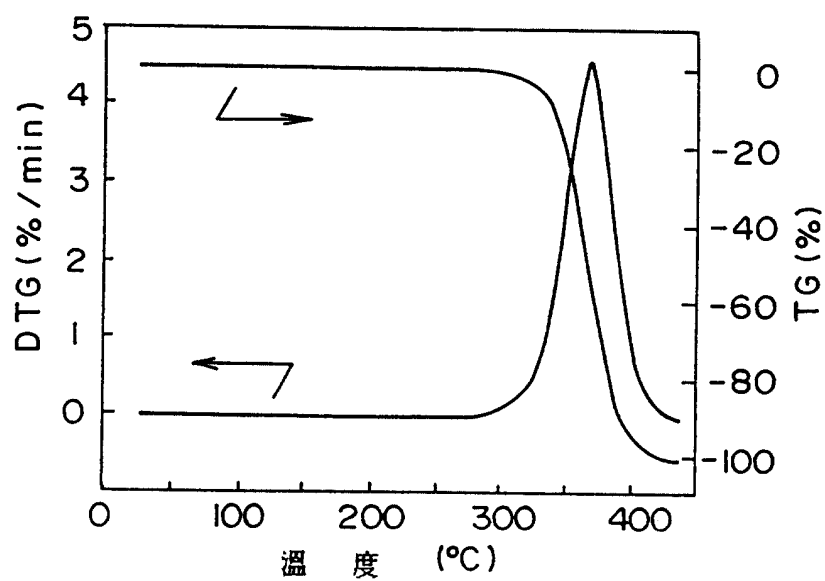
第 7 圖表示比較例 10 中沈析純化所得聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線 ;

第 8 圖表示比較例 10 中經真空蒸發的聚合物 TG 曲線和 DTG 曲線。

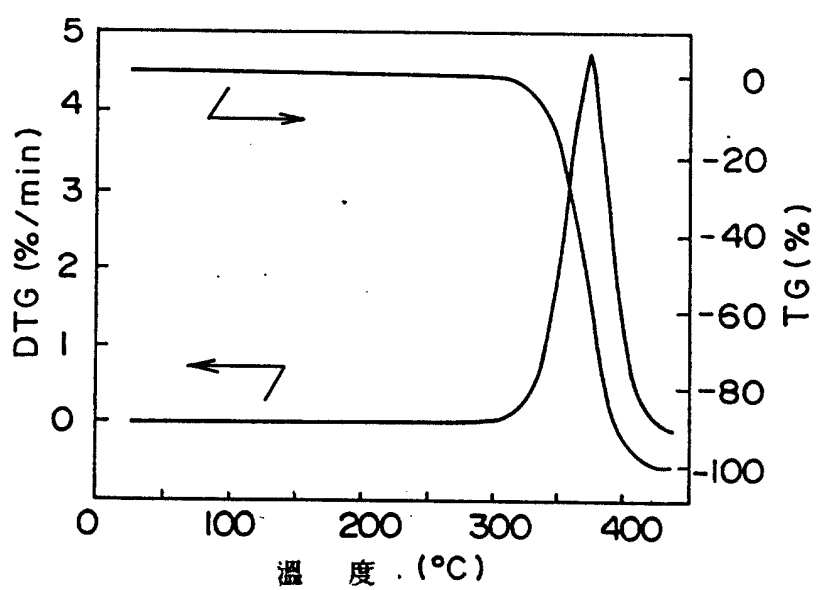
圖式符號之說明

TG : 熱解重量分析法

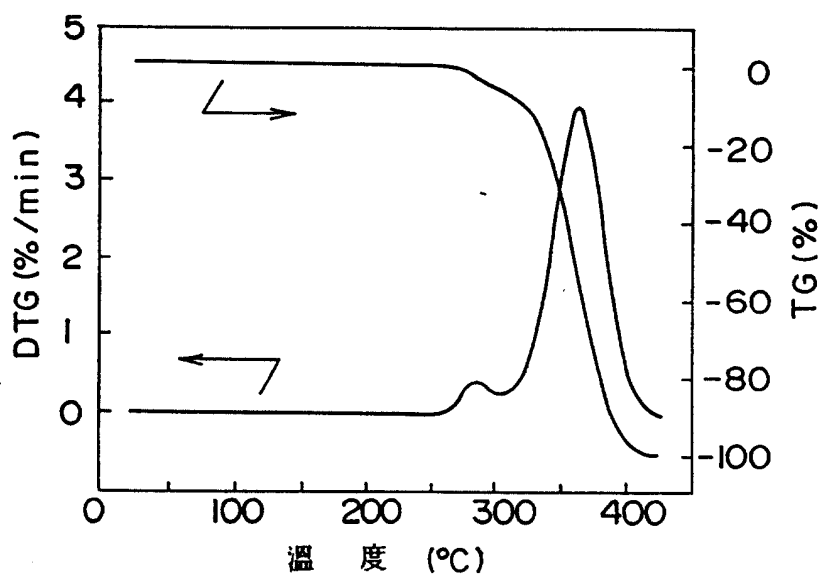
DTG : 差示熱解重量分析法



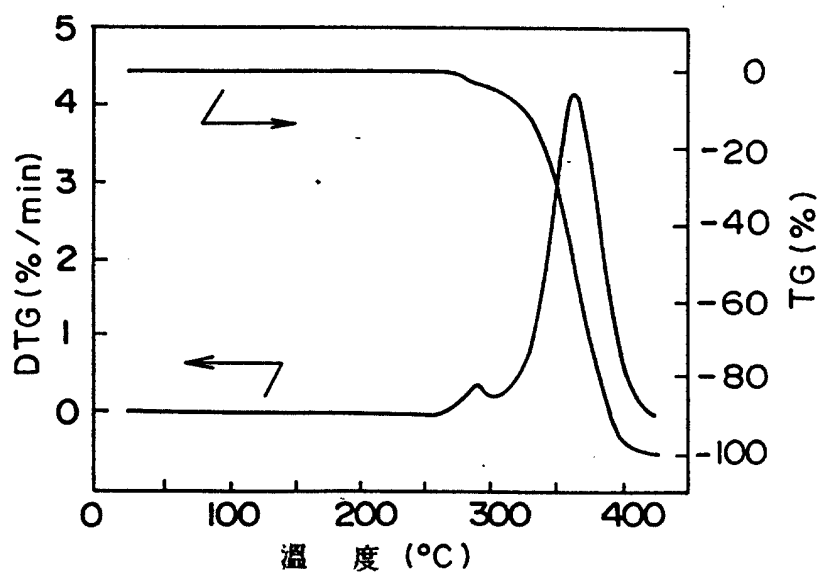
第1圖



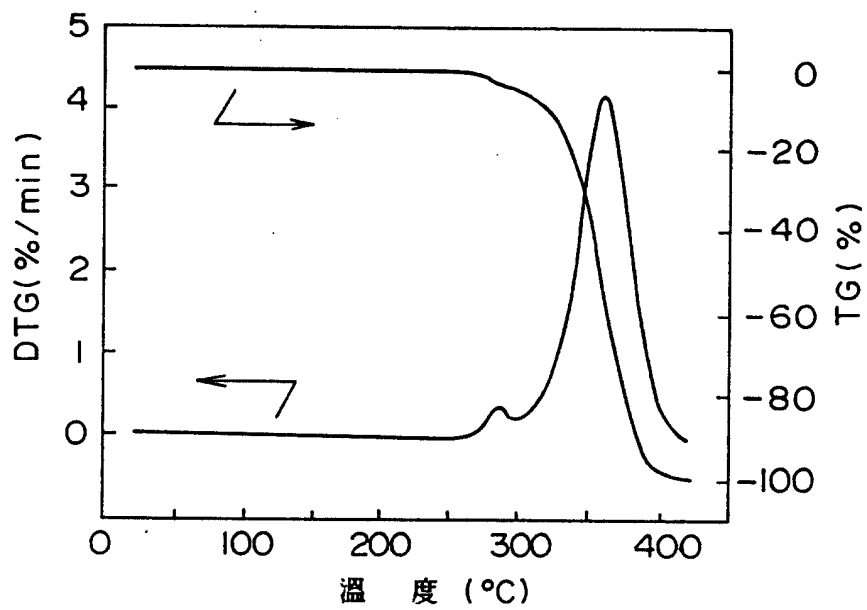
第2圖



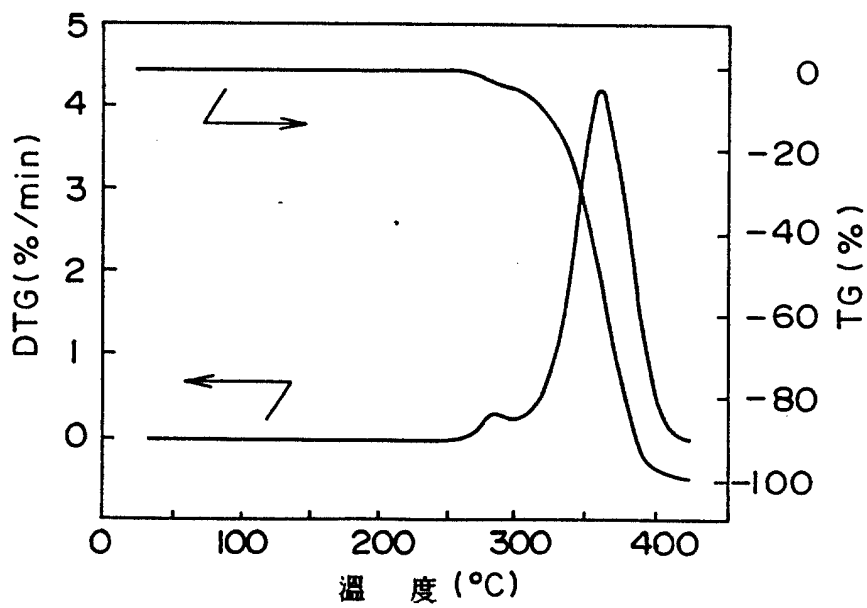
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

307772

15年6月1日 修正
補充

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
1993年11月9日 特願平5-279861號

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

307772

修正

本85年6月8日

AS補充
BS

四、中文發明摘要(發明之名稱：

甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法)

高品質甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法，包括將由甲基丙烯酸甲酯單獨，或甲基丙烯酸甲酯75%重量或以上和具有C₁ - C₄ 烷基的丙烯酸烷基酯25%重量或以下的混合物所構成之單體，在游離基聚合引發劑和鏈轉移劑存在下予以聚合之步驟，此製法包括在一段完全攪拌槽中，添加甲醇為溶劑之步驟，其添加量佔單體和甲醇總重量的5至29%重量；和在均勻溶液內，於溫度130至170℃下進行聚合之步驟，使單體轉化率在60至90莫耳%範圍內者。

按照此法，可得甲基丙烯酸甲酯聚合物，其在加熱成型時，可減少發生銀色條紋、空隙、著色、臭味等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

307772

修正
補充
八月六日A5
B5

四、英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR PREPARING METHYL METHACRYLATE POLYMER)

A process for preparing a high-quality methyl methacrylate polymer which comprises the step of polymerizing a monomer comprising methyl methacrylate alone or a mixture of 75% by weight or more of methyl methacrylate and 25% by weight or less of an alkyl acrylate having an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms in the presence of a radical polymerization initiator and a chain transfer agent, said process comprising the step of adding methanol as a solvent in a ratio of 5 to 29% by weight based on the total weight of the monomer and methanol in a one-stage complete stirring tank; and the step of carrying out the polymerization in a uniform solution at a temperature of 130 to 170 °C so that a monomer conversion may be in the range of 60 to 90 mol%.

According to this process, the methyl methacrylate polymer can be obtained which reduces the generation of silver streaks, voids, coloring, odor and the like at the time of thermal molding.

六、申請專利範圍

第 83109831 號「甲基丙烯酸甲酯聚合物之製法」專利案

(85年6月8日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種甲基丙烯酸甲酯之製法，包括將由甲基丙烯酸甲酯單獨，或甲基丙烯酸甲酯 75% 重量或以上和具有 $C_1 - C_4$ 烷基的丙烯酸烷基酯 25% 重量或以下的混合物所構成之單體，在游離基聚合引發劑和鏈轉移劑存在下予以聚合之步驟，此製法包括在一段完全攪拌槽中，添加甲醇為溶劑之步驟，其添加量佔單體和甲醇總重量的 5 至 29% 重量；和在均勻溶液內，於溫度 130 至 170℃ 下進行聚合之步驟，使單體轉化率在 60 至 90 莫耳 % 範圍內者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中製備一種包括該單體、甲醇溶劑、游離基聚合引發劑和鏈轉移劑之物料組成物，致使游離基聚合引發劑和鏈轉移劑在組成物內的濃度，分別為 1.0×10^{-3} 至 1.6 莫耳 % 和 1.0×10^{-3} 至 3.7 莫耳 %；單體是在聚合溫度 130 至 170℃ 連續聚合，平均滯留時間為聚合引發劑在聚合溫度的半生期之 5 至 7000 倍，而單體轉化率維持 60 至 90% 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

96-2-17

實施例 A

在實施例 A 和比較例 A 中所示聚合物的物理性能是按下述方法測定。

(i) 聚合比是使用 GL 科學公司製 GC-380 型氣體層析儀，測量聚合槽流出反應溶液內未反應單體的濃度，加以測定。

(ii) 聚合物的分子量是藉凝膠滲透層析儀 (Toso 公司製 8010 型) 測量。

(iii) 聚合物總透光率及黃色度 YI 係使用日本電色工業公司製 Z-檢測器 $\Sigma 80$ NDH 型，按透光方法測定射出成形所得厚度為 3mm 之 50mm 四方試驗片。

在由 86.2 重量 % 甲基丙烯酸甲酯、3.5 重量 % 丙烯酸甲酯、10.0 重量 % 甲醇、0.009 重量 % (4.8×10^{-4} 莫耳 / 公升) 二特丁基過氧、和 0.26 重量 % (0.012 莫耳 / 公升) 正十二烷基硫醇所構成之單體溶液中吹入氮氣，除去溶入其內的氧，因而製成原料溶液。其次，將此原料溶液 5 公斤，添加至內容積為 6 公升之聚合槽內，該聚合槽裝設有加熱媒質循環通過用的夾套和螺旋帶式攪拌葉片，將此槽密封。再將原料溶液加熱至 150 °C，同時充分攪拌以維持均勻混合狀態，藉此進行聚合，直至單體轉化率和聚合物濃度分別達 75% 和 68%。然後，原料溶液以 1 公斤 / 小時比率，連續加料至聚合槽。

第 2 頁
補充

聚合溫度維持 150℃，平均滯留時間維持 5 小時，此時，聚合溶液黏度、單體轉化率和聚合物濃度，分別穩定維持在 45Pa·sec、75% 和 68%。接著，此聚合溶液以 1 公斤／小時流量取出，加熱至 250℃，再沖放入減壓下的脫揮發槽。如此脫揮發份的聚合物（除去溶劑和單體之聚合物），以融態經脫揮發槽底取出，通過壓出機，再以製粒。

所得顆粒含 0.22% 甲基丙烯酸甲酯、0.01% 丙烯酸甲酯、0.01% 甲醇，為剩餘揮發性成份，外觀良好，即無色透明。此聚合物的物理性能如下：

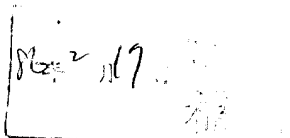
重量平均分子量 (Mw): 100,000

總透光率 93 %

黃色度 YI 0.8

比較例 A

在 100 份單體溶液（係由 36 重量 % 甲基丙烯酸甲酯、45 重量 % 丙烯酸甲酯、9 重量 % 丙烯酸及 10 重量 % 甲醇所構成）中混合 2.1 份（ 9.4×10^{-2} 莫耳／公斤）苄基過氧之後，藉吹入氮氣以除去溶入其內的氧，因而製成原料溶液。其次，將此原料溶液 5 公斤，添加至內容積為 6 公升之聚合槽內，該聚合槽裝設有加熱媒質循環通過用的夾套和螺旋帶式攪拌葉片，將此槽密封。再將原料溶液加熱至 130℃，同時充分攪拌以維持均勻混合狀態，藉此進行聚合，直至單體轉化率和聚合物濃度分別



達100%和90%。接著，此聚合溶液加熱至250℃，再沖放入減壓下的槽內予以閃蒸而脫揮發，再利用壓出機處理，其柔軟，難於顆粒化，因此以條狀固形物取出。

所得聚合固形物含0.27%甲基丙烯酸甲酯、0.19%丙烯酸甲酯、0.22%丙烯酸及0.01%甲醇，為剩餘揮發性成份，外觀著色成為黃色。此聚合物的物理性能如下，從60℃附近開始軟化，係難於成形加工之樹脂材料。

重量平均分子量(M_w): 59,000

總透光率 89 %

黃色度 YI 2.5