

公 告 本

296398

申請日期	83. 03. 09
案 號	83102052
別	C08L33/12, 51/00

A4

C484年8月修正本)

296398

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	以聚甲基丙烯酸甲酯為主之耐衝擊性 透明熱塑性塑料組合物
	英 文	"IMPACT-RESISTANT TRANSPARENT THERMOPLASTICS COMPOSITIONS BASED ON POLYMETHYL METHACRYLATE"
二、發明 人	姓 名	1. 布魯諾·維里米 2. 菲利浦·希姆
	國 籍	均法國
	住、居所	1. 法國普奧市孟塔登大道73號 2. 法國普奧市特瑞布雷路18號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商艾富艾杜成股份有限公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國普第歐克斯市米契勒區4 & 8
	代 表 人 姓 名	亨利·尼爾

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明(|)

本發明關於以聚甲基丙烯酸甲酯為主的組合物，此組合物展現良好的機械強度特性（特別是抗衝擊及抗彎強度）及良好的熱性質，同時維持極佳的透明性。

工業上以基聚合製造的聚甲基丙烯酸甲酯為熱塑性聚合物，以其特佳的光學性質（光澤，很高的透明性，可通過92%的可見光），其硬度，其熱成形性，其老化性，其抗腐蝕性，抗大氣劑性，及其容易加工性（切、磨、粘結、彎屈），用途日益增多。然而，由於其剛體性質，此熱塑聚合物在加工的各階段及運輸或使用中，容易破裂。

為改良其抗衝擊性質，可使用以高彈性物質為主的增強添加劑。此等添加劑一般為聚合物物質，具多層構造，其中至少一層為高彈性體相，其折射率可作調整，以使成為透明物質。此添加劑可以不同量加入。設如添加劑中的高彈性體相能增強抗衝擊性，為使有合適比例的高彈性體，剛性熱塑料中可加此添加劑。但抗衝擊強度的改良，在光學性質方面、在機械強度方面如抗彎屈度方面、以及熱性質方面付出了代價。後者可根據標準的AFNORT T51021方法測量其Vicat軟化溫度值測出。

熱性質改良過的熱塑聚合物是已知的。這就是甲基丙烯酸甲酯聚合物的情形，用亞醯胺化作化學上的改良；也是無規聚合物如甲基丙烯酸甲酯/ α -甲基苯乙烯/N-環己基馬來酸亞醯胺聚合物的情形。但這些聚合物無抗衝擊性。為了改進其抗衝擊性，請記得其高折射率，只有使用彈性體相以聚丁二烯為主的添加劑才能形成透明物質。但這樣又傷及此物質的良好老化性。

五、發明說明(一)

本發明提供新穎的以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)為主的組合物，此組合物無上述缺點，且特別能合併熱性質、耐衝擊性、抗彎屈度及透明度，以及良好老化特性。

因之本發明提供透明的熱塑組合物，此熱塑組合物包括大於或等於70%間規的三單元組百分比的聚甲基丙烯酸甲酯，及至少有一層包括丙烯酸高彈性體的多層結構的增強添加劑。

本發明所使用的聚甲基丙烯酸甲酯之間規的三單元組百分比至少是70%，較佳是至少75%。此聚合物可用任何已知的方法製造，例如用低溫基團反應。

以Applicant Company之名申請的法國專利2679237號敘述用高比例の間規三單元組製備PMMA的合適的方法。此法包括用甲基丙烯酸甲酯單體行陰離子聚合，較佳用非極性介質，且在有引發系統之存在下，而此引發系統包括

- (1) 式R-M的引發劑，其中M為鹼或鹼土金屬，R為有2至6個碳原子的直鏈或支鏈的烷基，或芳基或芳烷基；
- (2) 含烷氧基的式為R'OM'的醇鹼金屬鹽，其中M'為鹼金屬，R'為 $R^1(OR^2)_m$ ，其中 R^1 是有1至6個碳原子線性或支鏈的烷基，芳烷基或烷芳基， R^2 是2至4個碳原子的線性或支鏈的烯基，而m是1，2或3的整數。

用以與間規PMMA結合的增強添加劑可以是任何具多層(≥2)結構的聚合物，其中至少一層為高彈性體。

是以可使用有“軟-硬”形態二層產物，其中有彈性的第一層(心)特別以聚(烷基丙烯酸酯為主)，而其中外層為剛性熱塑物質，此剛性熱塑物質由包括至少50%重量

五、發明說明 (3)

比的異丁烯酸烷基酯的單體混合物聚合而成，見法國專利規格 FR-A-2,092,389 號

也可使用“硬-軟-硬”構造的添加劑，如法國專利 FR-A-2,159,882 號所述，其中非彈性體的第一段（心）係先用選自形成剛性熱塑聚合物（用作基質以備加上添加物）的單體聚合，其中中間的彈性體段是（烷基丙烯酸酯-苯乙烯）共聚合物，又其中最後段係用單體形成剛性熱塑聚合物。

本發明所使用的另一添加劑是歐洲專利 EP-A-270865 號所述者，為丙烯酸樹脂密切混合的交聯彈性體為主的中心（心）段所成的多層聚合物，是需要將第一層該丙烯酸樹脂移接於形成心的聚合物上，再將第二層交聯的彈性體移接於第一層樹脂上，再將第三層丙烯酸樹脂移接於由交聯彈性體製成的第二層上。特定地說，EP-A-270865 所述的添加劑係由 5-60% 重量比的中心段、0-55% 重量比的形成第一層的丙烯酸樹脂、20-50% 重量比的形成第二層的交聯彈性體及 15-35% 重量比的構成外層的丙烯酸樹脂構成。在中心段中，彈性體的量是，例如，0.01-10% 重量比。所使用的丙烯酸樹脂可以是異丁烯酸烷基酯的均聚合物及／或此等酯與少量丙烯酸的烷基及／或烷氧基烷基酯的共聚合物，其中烷基含 1 至 8 個碳原子及／或乙烯基單體，如苯乙烯及其衍生物。可以 0-25% 重量比的丙烯酸酯與甲基丙烯酸甲酯合用。交聯的彈性體選自其玻璃轉變溫度等於或低於 25℃ 的產物。此等彈性體可由，例如，烷基含 1 至 8 個碳原子的烷基或烷氧基甲基丙烯酸酯製備，或由含

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(4)

不飽和烯(丁二烯或取代的丁二烯)的單體製備。

根據本發明此組合物可包括從40至99%重量比的間規的PMMA及從1至60%重量比的增強添加劑，較佳是65-95%的PMMA及5-35%的添加劑。

此等組合物可含其他一般的添加劑，如抗由氧化、熱、紫外線、染料、色素等引起的降解的安定劑。

此等組合物特別適用於製備有良好耐熱性及耐衝擊的擠壓膜，及注射或其他模鑄製造的物件。

以下諸實例說明本發明，並不意味是對本發明的限制。

實例 1

增強的熱塑組合物係由75%重量比的間規PMMA及25%重量比的增強添加劑製備。間規PMMA係根據法國專利2679237號所述方法行因離子聚合製備；其特徵為：

數均分子量(M_n) = 90,000

多分散指數(PI) = 2.5

間規三單元組% = 78%

玻璃化溫度(T_g) = 128°C

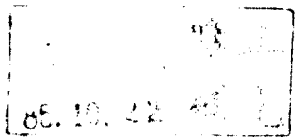
增強添加劑是丙烯酸乳膠，其中顆粒之平均直徑為200納米，且是四層構造，係依EP-A-270865實例2所述方法製得。將此混合物用已知的方式擠壓成顆粒。試驗件係由此顆粒射出成形製備，測定其衝擊耐受性(凹口懸梁)及其抗彎強度，同時也測定其維卡B溫度。

衝擊耐受性(凹口懸梁)係根據ISO Standard 180測定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明 ()

，抗彎強度係根據 ISO Standard R 378 測定，而維卡 B 溫度係根據標準的 AFNORT T51021 測定。

彎屈模量 = 1600 ± 10 多倍精度計算

凹口懸梁抗衝擊強度 = 7 千焦耳 / 米²

維卡 B 溫度 = 112℃

良好老化性質

此等產物為透明的。

實例 2 (比較例)

用實例 1 方法，用相同的丙烯酸乳膠以同樣比例製成增強熱塑組合物。

此熱塑聚合物係根據傳統懸浮方法用基途徑製成的 PMMA。此 PMMA 含間規三單元組百分比為 50% 至 60%。

以實例 1 方法測得試驗件的機械及熱性質如下：

彎屈模量 = 1410 ± 40 多倍精度計算

凹口懸梁抗衝擊強度 = 6 千焦耳 / 米²

維卡 B 溫度 = 102℃

良好老化性質

此等產物為透明的。

比較上述實例產物可發現本發明產物在維持其透明性的同時，還有較好的熱性質，較高的彎屈模量及抗衝擊強度，與較少間規 PMMA 相比，有改進。

試驗係用以比較根據本發明的產物（含高玻璃化溫度的 PMMA 及高含量的間規三單元組）與有高玻璃化溫度但無間規的丙烯酸熱塑聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

實例 3

操作的完成如實例 1，但用部分亞醯胺化的、玻璃化溫度等於 132°C 的 PMMA 代替間規 PMMA。

所得產物為不透明的。

以實例 1 方法測得試驗件的機械及熱性質如下：

彎屈模量 = 1560 ± 20 多倍精度計算

凹口懸梁抗衝擊強度 = 3 千焦耳 / 米²

維卡 B 溫度 = 114°C

實例 4

操作的完成如實例 1，但用無規甲基丙烯酸甲酯 / α -甲基苯烯 / N-環己基馬來酸亞醯胺共聚合物（玻璃化溫度 134°C ）代替間規 PMMA。

所得產物為不透明的。

以實例 1 方法測得試驗件的機械及熱性質如下：

彎屈模量 = 1590 ± 20 多倍精度計算

凹口懸梁抗衝擊強度 = 4 千焦耳 / 米²

維卡 B 溫度 = 115°C

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 ()

實例 5

操作的完成如實例 1，但組合物包括 10% 重量比的增強添加劑及 90 重量比的 PMMA，此 PMMA 係用陰離子聚合製備，有如下的特徵：

數均分子量 (M_n) = 60,000

多分散指數 (PI) = 2.4

間規三單元組 % = 79%

玻璃化溫度 (T_g) = 128℃

其機械及熱性質如表所示。產物為透明的，有良好老化性。

實例 6

操作的完成如實例 1，但組合物包括 10% 重量比的間規 PMMA。其性質如表所示。產物為透明的，有良好老化性。

比較性實例 7 及 8

操作的完成如實例 2，但實例 7 及實例 8 組合物分別包括 90% 重量比的自由基聚合的 PMMA / 10% 重量比的乳膠及 70% 重量比的自由基聚合的 PMMA / 30% 重量比的乳膠。產物為透明的，性質如後表所示。

(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)

實例	PMMA	玻璃化溫度 (°C) (1)	維卡 B	抗張性質(2)			懸臂梁衝擊	
				抗蠕變強度 (3)MPa	蠕變延伸 (3)%	抗張模數 MPa	無凹口 (4)(J/m)	無凹口 (5)(J/m²)
5	間規 90%	128	115	65	6	3100	210	21,000
6	間規 70%	128	111	52	6	2600	566	57,000
7	比較自由 基聚合 90%	111	104	58	4	3000	172	17,000
8	比較自由 基聚合 70%	111	101	47	5	2500	558	56,000

- (1)熱塑相玻璃比溫度
 (2)根據NFT51034標準
 (3)強度(多倍精度計算)蠕變開始時延伸(%)
 (4)標準ASTM D256
 (5)標準ISO 180

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

以聚甲基丙烯酸甲酯為主之耐
衝擊性透明熱塑性塑料組合物

本發明提供一種抗衝擊性熱塑性組合物，此組合物包含自40到99重量%的含有大於或等於70%百分比的間規三單元組之聚甲基丙烯酸甲酯，以及自1到60重量%的其中至少一層含有丙烯酸彈性體的多層結構增強添加劑。此等組合物透明、耐衝擊且有改良的熱性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：

"IMPACT-RESISTANT TRANSPARENT
THERMOPLASTICS COMPOSITIONS BASED
ON POLYMETHYL METHACRYLATE"

The invention provides impact-resistant transparent thermoplastic compositions which comprise from 40 % to 99 % by weight of a methyl methacrylate polymer having a percentage of syndiotactic triads which is higher than or equal to 70 %, and from 1 % to 60 % by weight of a reinforcing additive of multilayer structure, at least one of the layers comprising acrylic elastomer. These compositions are transparent, resistant to impact and have an improved heat behaviour.

訂

線

附註：本案已向

法

國地區，申請專利，申請日期：

1993.3.12.

案號：

9302855

修正
年 月 日
85.10.22 補充

六、申請專利範圍

1. 一種耐衝擊性透明熱塑性組合物，其係特徵於包含自40到99重量%之含有大於或等於70%百分比的間規三單元組之甲基丙烯酸甲酯聚合物，以及自1到60重量%的其中至少一層含有丙烯酸彈性體之多層結構增強添加劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中甲基丙烯酸甲酯聚合物的間規三單元組含量高於或等於78%。
3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中甲基丙烯酸甲酯聚合物係以陰離子聚合製得。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之組合物，其中增強添加劑包括至少一彈性體層，而此彈性體層以其中烷基含1至8個碳原子之聚烷基或聚烷氧烷基丙烯酸酯為主。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係用於製造耐熱性或耐衝擊性物件。
6. 根據申請專利範圍第5項之組合物，其中該物件係藉由擠壓或射出或其他模鑄法製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水