



(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 I450924 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098114987

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08L33/24 (2006.01) C08K5/5313 (2006.01)

C08J3/20 (2006.01) G02B6/10 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/09 德國 102008001695.0

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國(72)發明人：科瑞諾夫 維克特 KHRENOV, VICTOR (RU)；薩都 克里斯多夫 SADO,
KRZYSZTOF (PL)；梅樂 尼爾斯 MEHLER, NILS (DE)；舒特 克勞斯
SCHULTES, KLAUS (DE)；歐布雷奇 克勞斯 ALBRECHT, KLAUS (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 5476907A

審查人員：謝欣秀

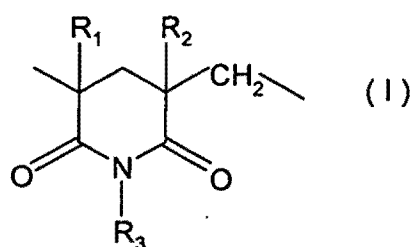
申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

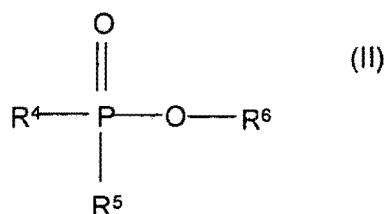
於熱應力下具有改良之光學與顏色性質的聚(甲基)丙烯醯亞胺

POLY (METH) ACRYLIMIDES WITH IMPROVED OPTICAL AND COLOUR PROPERTIES UNDER
THERMAL STRESS

(57)摘要

一種製造具有改良的光學和顏色性質之模塑材料 MM 之方法，模塑材料 MM 由含有式 I 單元的
聚合物 PM 所組成，

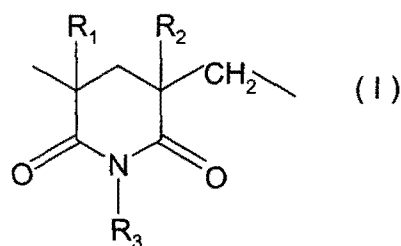
其中 R_1 和 R_2 分別為氫和甲基而 R_3 是氫、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_6 - C_{10} -芳基- C_1 - C_4 -烷基，其中這些基團可藉選自由 C_1 - C_4 -烷氧基和鹵素所組成之群組的基團至高三取代，在反應性擠壓機中在目前已知的醯亞胺化反應中製得，其中醯亞胺化反應完成之後，其量有效用於顏色安定化作用的一或多種還原性磷化合物 P 加至聚合物 PM 中，其特徵在於該磷化合物為選自由式 II 化合物所組成之群組的有機磷化合物 OP



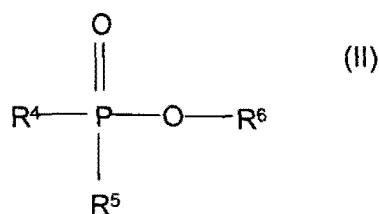
其中 R^4 和 R^5 各者獨立地為氫或芳族 6 員環，其可經 C_1 - C_4 -烷基和/或 C_5 - C_8 -環烷基至高五取代。

可藉該方法得到的成型體，特別是光波導(light waveguide)，在熱應力下的黃化趨勢低，且具有低濁度及安定和高透明度。

process for preparing moulding materials MM with improved optical and colour properties, consisting of a polymer PM which contains units of the formula I

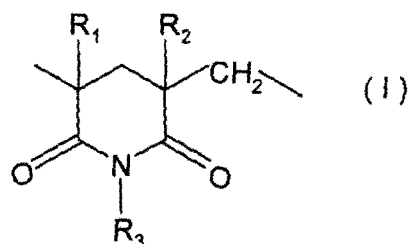


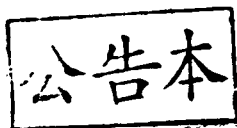
in which R_1 and R_2 are each hydrogen and methyl and R_3 is hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl, C_5 - C_8 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -aryl- C_1 - C_4 -alkyl, where these radicals may be up to trisubstituted by radicals selected from the group consisting of C_1 - C_4 -alkoxy and halogen, prepared in an imidation reaction known per se in a reactive extruder, in which, on completion of the imidation reaction, an amount of one or more reducing phosphorus compounds P which is effective for colour stabilization is added to the polymer pM, characterized in that the phosphorus compounds are organic phosphorus compounds Op selected from the group consisting of compounds of the formula II



in which R^4 and R^5 are each independently hydrogen or an aromatic 6-membered ring which may be up to pentasubstituted by a C_1 - C_4 -alkyl and/or C_5 - C_8 -cycloalkyl groups.

Shaped bodies obtainable by the process, especially light waveguides, have a low tendency to yellowing under thermal stress, coupled with a low haze, and also a stable and high transparency.





發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：098114987

COB L $\frac{33}{24}$ (2006.01)

COB K $\frac{5}{5313}$ (2006.01)

※申請日：098 年 05 月 06 日

※IPC 分類：

COB J $\frac{3}{20}$ (2006.01)

G02B $\frac{6}{10}$ (2006.01)

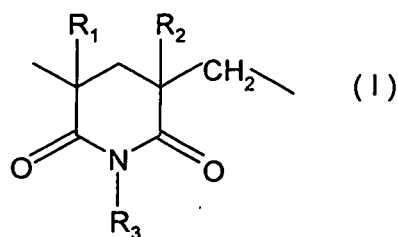
一、發明名稱：(中文／英文)

於熱應力下具有改良之光學與顏色性質的聚(甲基)丙烯酸鹽亞胺

Poly(meth)acrylimides with improved optical and colour properties under thermal stress

二、中文發明摘要：

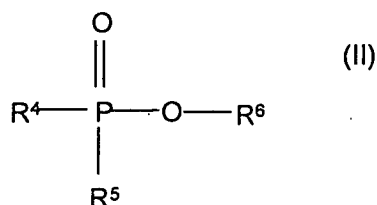
一種製造具有改良的光學和顏色性質之模塑材料 MM 之方法，模塑材料 MM 由含有式 I 單元的聚合物 PM 所組成，



其中 R_1 和 R_2 分別為氫和甲基而 R_3 是氫、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_6 - C_{10} -芳基- C_1 - C_4 -烷基，其中這些基團可藉選自由 C_1 - C_4 -烷氧基和鹵素所組成之群組的基團至高三取代，在反應性擠壓機中在目前已知的鹽亞胺化反應中製得，

其中

醯亞胺化反應完成之後，其量有效用於顏色安定化作用的一或多種還原性磷化合物 P 加至聚合物 PM 中，其特徵在於該磷化合物為選自由式 II 化合物所組成之群組的有機磷化合物 OP

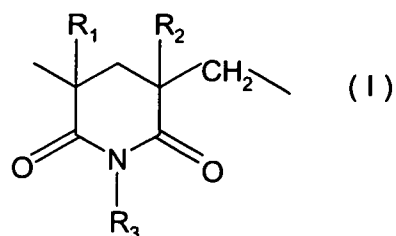


其中 R^4 和 R^5 各者獨立地為氫或芳族 6 員環，其可經 C_1 - C_4 -烷基和 / 或 C_5 - C_8 -環烷基至高五取代。

可藉該方法得到的成型體，特別是光波導 (light waveguide)，在熱應力下的黃化趨勢低，且具有低濁度及安定和高透明度。

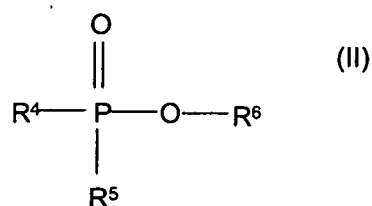
三、英文發明摘要：

Process for preparing moulding materials MM with improved optical and colour properties, consisting of a polymer PM which contains units of the formula I



in which R_1 and R_2 are each hydrogen and methyl and R_3 is hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl, C_5 - C_8 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, C_6 - C_{10} -aryl- C_1 - C_4 -alkyl, where these radicals may be up to trisubstituted by radicals selected from the group consisting of C_1 - C_4 -alkoxy and halogen, prepared in an imidation reaction known per se in a reactive extruder,

in which, on completion of the imidation reaction, an amount of one or more reducing phosphorus compounds P which is effective for colour stabilization is added to the polymer PM, characterized in that the phosphorus compounds are organic phosphorus compounds OP selected from the group consisting of compounds of the formula II



in which R^4 and R^5 are each independently hydrogen or an aromatic 6-membered ring which may be up to pentasubstituted by a C_1 - C_4 -alkyl and/or C_5 - C_8 -cycloalkyl groups.

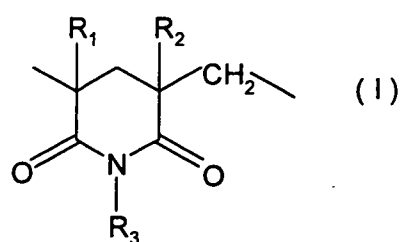
Shaped bodies obtainable by the process, especially light waveguides, have a low tendency to yellowing under thermal stress, coupled with a low haze, and also a stable and high transparency.

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於耐熱扭曲的熱塑物，特別是以醯亞胺化的聚甲基丙烯酸甲酯為基礎的模塑材料，之製造、加工和使用。模塑材料在加工成為成型體(例如，用於光導應用)之後，在熱應力下具有高透明度($>90\%$)、低濁度($<1\%$)及黃色指數僅小幅提高。

更特別地，本發明係關於根據申請專利範圍第 1 項的導言製造模塑材料之方法。

【先前技術】

以醯亞胺化的聚甲基丙烯酸甲酯為基礎的聚合物為特別的高透明度類型且同時為特別耐熱扭曲的熱塑物。相較於其他高透明度熱塑物，例如，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)製造的成型體，此材料製造的成型體可長時間暴於明顯較高溫度。當然，提高的熱應力亦提高褪色風險。欲將這些高效熱塑物用於，例如，燈罩，必須儘可能保護它們使其不會熱褪色，及保護它們而使得黃色指數不會提高到察覺得到的程度。黃色指數之測定係根據 DIN 6167(D65/10)或根據 ASTM D 1925。

但是，用於其他應用，例如，光導，此於相對高溫的耐黃化性並非唯一的嚴格標準。例如，以光導為例，相較於同時降低黃色指數和濁度及同時具有高透明度，熱安定性(特別是長期安定性)亦扮演重要但次要的角色。此處及

本申請案中，濁度根據 ISO 14782(第一版 1999-08-15)測定而透明度根據 ISO 13468-2 測定。

RD 321 114 描述藉由在無氧環境中進行醯亞胺化反應以降低聚甲基丙烯酸醯亞胺之黃色的方法。此處，氧之移除僅可藉經濟上不利之複雜的蒸餾法達成。

EP-A 576 877 描述一種黃色指數低之以聚甲基丙烯酸醯亞胺和聚丙烯醯亞胺為基礎的聚合物，其中在醯亞胺化反應中添加磷酸或磷酸的無機鹽。

該醯亞胺化反應係以甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸的 C_1-C_{20} -烷基為基礎的聚合物與氨或一級烷基取代的胺之反應。其於高壓和高溫以熔融物或溶液進行。根據 EP-A 576 877，磷化合物加至反應混合物中並藉此暴於這些激烈的條件下。其結果係模塑材料的黃化相對低。但申請人檢視此以前技藝發現自這些模塑材料製得的成型體在熱應力下具有明顯的黃化現象。初時的黃色指數低；但隨著熱應力期間的提高，黃色指數逐漸提高。藉由事前添加的還原性磷化合物所得的安定化作用在此處幾乎觀察不到。因此，可假設其已實質上消耗或已於醯亞胺化條件下分解。

據此，磷化合物的用量高，推測為約欲補償作用所損失的量：以欲醯亞胺化的聚合物量計，其用量以 0.1-1 重量%為佳。提高添加量僅為一個選項，此因聚合物的其他性質會變差之故：根據申請人的發現，即使添加超過 0.1 重量%的還原性磷化合物，聚合物中發生混濁。

此處所針對的方法中之還原性磷化合物之分解作用的

指標可為磷的逸出，特別是於高使用濃度時，此見於申請人登記的 EP-A 576 877 之實驗中。據此，認為此處會發生的分解反應之一為次磷酸鹽的不對稱反應。

EP-A 0 776 932，其構成一般導言，揭示添加無機次磷酸鹽作為黃色指數降低安定劑。此唯一的無機還原性磷化合物未於醯亞胺化反應期間內使用，而是於之後添加至聚甲基甲基丙烯酸醯亞胺。EP-A 0 776 932 的實例中使用之以達到黃色指數的安定劑量為 0.5 重量%或 1 重量%。但是，於此高安定劑濃度，安定化的 PMMI 具有相仿的高濁度值，此值為數個申請案所禁止者。例如，由 EP-A 0 776 932 的實例，特別是實例 8 至 10，明顯看出濁度亦隨次磷酸鈉含量的提高而提高。例如，含量為 2000 ppm 時，測得的濁度值約 10。然而，這些為用於特別的應用(如，光導)完全無法接受者。

即使如此，根據 EP-A 0 776 932，安定化的模塑材料有助於製造黃色指數 <2 或甚至 <1 的成型體，對於改良的(特別是更安定的)模塑材料(其於相當高溫和/或在長期應力下亦具有低黃色值和高長期安定性，亦具有非常低的濁度和高透明度)仍有需求存在。

已經知道還原性有機磷化合物作為抗氧化劑之用途(其特別用以防止聚合物模塑材料於熱應力下褪色)(參考，例如，Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 3, p.133, Wiley, New York, 1978)。一些情況中，它們亦於加工之前(即，混合步驟中)

加至模塑材料中。例如，根據日本專利申請公開 Tokkyo JP 60 123 547，當自甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和順-丁烯二酸酐單體單元製成的共聚物，藉射出模塑加工之前，與作為抵禦氧化性降解的安定劑之至少一磷菲衍生物和額外的立體阻礙酚、硫丙酸酯或磷酸摻合時，於射出模塑條件下於相對高溫觀察到該共聚物之褪色情況獲改良。

日本專利申請公開 Tokkyo Koho JP 60 120 735 描述自甲基丙烯酸甲酯、乙烯基芳族和共聚的環狀酐製成共聚物，其熱安定性提高並防止在熱應力下之褪色，此藉由在熔融物中添加，例如，在射出模塑期間內，磷酸酯和以立體阻礙酚為基礎的其他安定劑而達成。

日本專利申請公開 Tokkyo Koho JP 03 167 245 主張自甲基丙烯酸甲酯、N-取代的順-丁烯二醯亞胺和其他可聚合的單體形成之共聚物以選自烷基取代的亞磷酸三芳酯、二亞磷酸二烷基季戊四醇酯和磷菲衍生物之群組的化合物予以安定化之權利。

日本專利申請公開 Tokkyo Koho JP 63 163 306 包括自甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 C₈-C₂₀-烷酯形成的共聚物作為光學光導纖維的核心材料，該共聚物包含亞磷酸酯(如，立體阻礙的二亞磷酸或硫代亞磷酸的二芳基季戊四醇酯)作為安定劑，以防止共聚物於熱應力下褪色。

此處所列的該 4 篇日本專利案皆指定立體阻礙的有機亞磷酸酯，或有機亞磷酸酯與立體阻礙的酚。

JP 010 79 202 揭示以 MMA / 順-丁烯二酸酐為基礎

的共聚物之醯亞胺化法。其指出在亞磷酸酯安定劑存在下形成的反應產物之脫揮發處理得到具相當低黃色指數的模塑材料。

JP 05 070 652 A 揭示在醯亞胺化的聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯之加工中，各式各樣的有機亞磷酸酯和亞膦酸酯作為安定劑之使用。之後藉混合步驟將對應的安定劑摻入聚合物基質中。

EP 463 754 陳述使用亞磷酸三烷酯或脂族二環狀二磷酸酯導致 PMMI 的黃色指數降低。此外，陳述這些安定劑亦造成 PMMI 的長期顏色安定性。

EP 396 336 A 揭示立體阻礙的有機亞磷酸酯和-亞膦酸酯之用途。如專利申請案 EP 463 754 A1 中者，此處亦提及在醯亞胺化反應期間內添加安定劑，但僅描述安定劑之後續添加。

最後，DE 4 219 479 A 聲稱次膦酸酯於製造期間添加時，次膦酸酯具有黃色指數安定化作用。然而，專利案僅限於無機次膦酸酯。此外，專利案提及添加有機含磷安定劑導致光學性質(包括黃色指數)受損。

聚甲基甲基丙烯酸醯亞胺(PMMI)模塑材料因物性的獨特組合而受到注意且在電動載具和光學部件中用於各式各樣的特定應用。耐熱扭曲性高、透明度高和耐候安定性良好使得 PMMI 模塑材料在這些市場部分有特殊位置。

由於它們的耐熱扭曲性高，在製造期間(PMMA 的反應性擠壓)內和 PMMI 模塑材料的進一步加工時，須要非

常高的能量供應。聚合物分子和試劑(或欲移除的副產物)暴於切變和加熱而產生的熱應力，導致各式各樣的副反應(包括分解反應)。因此，可形成各式各樣的不飽和結構，其可造成光學性質(包括固有顏色顯色、透明度損耗)受損。在聚合物化合物之定義中，極常使用各式各樣的安定劑，此為一般常識。其使用得自防止或控制材料性質之受損。

【發明內容】

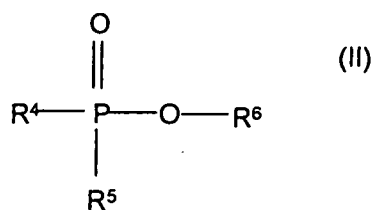
就所列的以前技術和此處討論者，本發明的一個目的係藉由使用適當安定劑或安定劑組合，以明顯改良 PMMI 模塑材料和成型體的光學值。此外，在使用 PMMI 成型體的期間內，亦應維持良好的光學性質。此外，本發明之模塑材料應可藉簡單的方法在單步驟中製造。特定言之，本發明的一個目的係改良黃色指數且改良其持久度至不必接受造成困擾的濁度之程度。

這些目的和未明述但由引言的討論立即可識別的其他目的藉申請專利範圍第 1 項的前言和申請專利範圍第 1 項之定出特徵部分的特徵，製造在熱應力下具有改良的顏色安定性之模塑材料 MM 而獲致。有利的方法修飾為回溯述及獨立申請項之申請項的標的。

【實施方式】

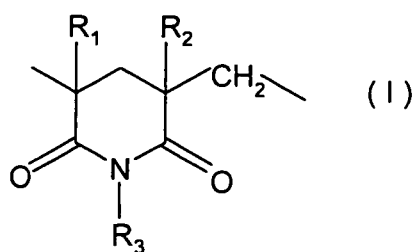
憑藉最初所示方法，該磷化合物係有機磷化合物

OP，其選自式 II 化合物所組成之群組



其中 R^4 和 R^5 各者獨立地為氫或芳族 6 員環，其可經 C_1 - C_4 -烷基至高五取代，其中 R^4 和 R^5 中之至少一者不是氫，而 R^6 是氫或鹼金屬、鹼土金屬、鋁或氨，其經至多四個 C_1 - C_4 -烷基和 / 或 C_5 - C_8 環烷基取代，可以非立即可見的方式提供顏色安定的模塑材料 MM，該模塑材料 MM 具有極佳長期顏色安定性，即使在顯著和 / 或延長的熱應力下亦然且其同時具有有利的濁度和高透明度。此組合中，PMMI 模塑材料的此性質輪廓為目前獨特者。

根據本發明之方法的起始物係以聚(甲基)丙烯鹽亞胺為基礎的完成聚合物 PM。該聚合物 PM 含有式 I 單元



其中 R_1 和 R_2 分別為氫和甲基而 R_3 是氫、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_6 - C_{10} -芳基- C_1 - C_4 -烷基，其中這些基團可藉選自由 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基和鹵素所組成之群組的基團至高三取代。

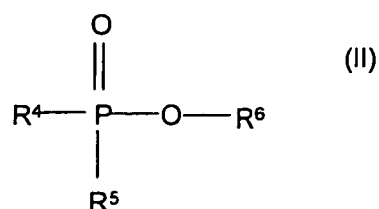
製造聚合物 PM 的方法不會影響本發明；針對此標的

的先前技藝為假定的。起始物之製造揭示於，例如，DE-A 40 02 904、EP-A 234 726、US-A 4 246 374、US-A 3 246 374、EP-A 396 336 和 EP-A 576 877。

式 I 中所描述的結構存在聚合物中之比例至少 5 重量%，以至少 30 重量%為佳，至少 60 重量%更佳，其中醯亞胺基以經甲基取代為佳 (R_3 =甲基)。式 I 中的 R_1 和 R_2 亦以甲基為佳。據此，特別佳的聚合物含有 (N-甲基)二甲基戊二醯亞胺單元。製備結果為，聚合物不僅含有戊二醯亞胺單元，亦含有少量的酸和酐單元，及亦含有殘留的(甲基)丙烯酸酯。當醯亞胺化反應在含有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯或其他乙烯系不飽和共聚單體(如，乙烯或丁二烯)的聚合物上進行時，它們仍不受到反應的影響並形成用於根據本發明之方法的起始物 PM 之聚合物組成物的構份。

以聚-N-甲基甲基丙烯醯亞胺為基礎的較佳聚合物特別是耐熱扭曲的熱塑物。根據醯亞胺基的甲基化程度，它們的 Vicat 值是 120°C 至超過 200°C。於醯亞胺化程度低至約 5%時達到前者值，於醯亞胺化程度高時得到後者值，其中醯亞胺基上的僅一些取代基為甲基。

還原性有機磷化合物 OP 遵循式 II



其中 R^4 、 R^5 和 R^6 可各自獨立地為前文指定之定義。

還原性有機磷化合物 OP 含有處於 +1 氧化態的磷。文中，膦酸鹽(次膦酸鹽)和自由酸本身易以工業方式取得。直接指出這些為膦酸的有機衍生物。鹽或自由酸是否以鄰或間形式或，例如，二聚體，形式存在並不重要。可以使用鹼金屬、鹼土金屬、鋁和銨鹽，其中銨離子可經至多四個 C_1-C_4 烷基和 / 或 C_5-C_8 環烷基取代。

對於進一步加工特別感興趣的是式 II 的安定劑，其以磷(氧化態 1)為基礎且其另具有自由的 P-H 鍵。這些包括其中的 R^4 或 R^5 是氫的式 II 化合物。該結構的物質亦特別適合作為完成的 PMMI 成型體之安定劑。式(II)化合物中，特別感興趣的亦為其中的 R^4 和 R^5 基團之一為氫且另一基團為芳族 6 員環(以苯基為佳)者。如同苯膦酸的鹽一般，發現苯膦酸特別有效。

本發明之方法的另一修飾中，已發現可使用二或較多種式 II 化合物之組合。特定方法有利地具有苯膦酸與苯膦酸鈉之混合物作為還原性有機磷化合物 OP。

較佳者為式 II 化合物與其他磷化合物之組合。例如，無機或有機亞磷酸酯之組合可提供特別有利的特點。

特別有效且亦可以不昂貴的方式取得者為次膦酸鈉。其與式 II 化合物併用為本發明的較佳體系。即使如此，其亦熱分解並發生不對稱反應，已發現此可用於本發明之目的。

次膦酸鹼土金屬鹽，例如，次膦酸鈣，更安定。此鹽

與式 II 化合物併用亦為特別佳的體系。應瞭解亦可使用鹽混合物。

相較於關於使用還原性無機磷化合物的以前技藝，意外地發現，根據本發明，即使其超小濃度亦有效。例如，以聚合物計為 0.005 重量%已達到明顯效果。低至如 0.02 至 0.05 重量%可達到最大效果。通常不建議選擇高於 0.5 重量%的濃度，以不高於 0.1 重量%為佳。不建議添加超過 1 重量%的還原性有機磷化合物 OP，此由於此時會觀察到聚合物的某些性質(如，濁度)受損或耐候安定性減低之故。據此，以聚合型 PM 計，還原性有機磷化合物的較佳濃度為至少 0.005 重量%且低於 0.5 重量%，以低於 0.1 重量%為佳。使用式 II 的有機磷(I)化合物與無機磷化合物(如，次磷酸鹽)之混合物時，其用量可於寬廣範圍內變化。

式 II 化合物和無機磷化合物的適當總量在 0.005 重量%-1 重量%的範圍內，其中式 II 化合物對無機磷化合物的比(重量 / 重量)在 100 : 1 至 >1 : 1 的範圍內。適當的比在 5 : 1 至 >1 : 1 的範圍內。

本發明之有機還原性磷化合物 OP 通常以溶液中施用。通常，甲醇和 / 或乙醇或另一醇或醇 / 水混合物是最適當的溶劑。有利地，還原性磷化合物以最高濃度溶液使用。建議值係 50 重量%濃度。通常於室溫。根據溶解和施用溫度，亦可為或須要其他濃度，例如，30 重量%至 65 重量%。令人驚訝地，即使此小體積的還原劑，如同以

磷化合物的濃縮溶液施用者，可明顯均勻地分佈在整個聚合物批料中。

然而，也可以施用粉末形式(即，未使用溶劑)的還原性有機磷化合物。

即使基本上將還原性磷化合物的混合物組份連續地加至聚合物，通常先製得組份的混合物或溶液且此於單步驟加至聚合物。用於均勻分佈，單組份安定劑較有利。添加用於可能的黃色之光學中和反應的藍色顏料或藍色染料可完全分佈。

根據本發明，還原性有機磷化合物 OP 於加工的較後階段摻入。因此，看來可避免褪色劑的過早分解。特別地，如同以前技藝，在醯亞胺化反應中未施以高熱應力。從未添加至反應性擠壓機，總是加至反應區下游。

一個可能性係於醯亞胺化反應完全之後，還原性有機磷化合物立刻添加至連接至反應性擠壓機下游之排氣的擠壓機。選擇添加位置使得添加至已脫揮發的熔融物中。此添加法的優點在於不須額外的加工步驟及其與反應之間沒有間隔。

另一可能性係於混合期間內，將還原性無機磷化合物加至完成的聚合物中。

欲根據本發明實施此方法，可能的話，聚合物應以顆粒(particulate)形式存在。適當的例子特別是變化寬廣的不同細度顆粒(granules)或研磨基(millbase)。較佳地，選擇平均粒子尺寸為 1-5 毫米。該還原性有機磷化合物與以

微粒形式存在的聚合物 PM 混合，基本上先在緩慢運轉的混合單元(例如，滾筒、滾筒 - 鐵環或雙槽犂頭混合機)中混合。特別佳者係所謂的空穴傳遞混合機。該緩慢運轉單元使得混合時的相介面不會被消除(參考，Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th edition, vol.2, page 282-311, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1980)。此混合物以熱塑方式在熔融的下游加工步驟中加工。用於此目的，可加熱的混合單元於適當溫度，通常介於 250 和 350°C 之間，使用。例如，該可加熱的混合單元為單螺桿或多螺桿擠壓機或具有振動螺桿和視情況外加的切變銷之擠壓機。此方法可用以製造本發明之模塑材料 MM，其粒子尺寸為，例如，1 至 5 毫米。

進一步額外變體為已經以顆粒或經研磨形式存在之醯亞胺化的聚(甲基)丙烯酸酯在分離的擠壓機中再度熔化，且還原性有機磷化合物 OP 加至熔融物中。其於此處可以，例如，溶液，抽取。冷卻和切割之後，此處類似地得到本發明之模塑材料 MM。有利地，此添加變體可以與立即接續的成型加工步驟合併。

本發明之模塑材料 MM 加工成成型體 SB。此處，一般技藝程序，如射出模塑、擠壓、沖壓、燒結和其他成型法適用。對於成型體的構形沒有限制。根據它們的高耐熱扭曲性，本申請案強調該成型物件當然可暴於高溫，如在光導應用或發光技術中的透鏡，及亦在電動載具之熱應力區(尤其是如，頭燈擴散器、尾燈或霧燈)的模塑物中。

因爲安定劑以單組份添加，所以摻入還原性有機磷化合物之程序通常是獨立的簡單程序步驟。有利地，由於聚合物爲常見產物且已經以工業規模製造，所以不須干涉製法本身。至於還原性有機磷化合物 OP 的量和化學本質，此方法花費極低：僅須少量特別便宜的安定劑。

效能優點有其重要性。例如，進行根據本發明之方法之後，本發明之成型體實際上無色。其黃色指數或 Y_i - 根據 DIN 6167 (D65/10) 或 ASTM D 1925 測定 - 低於 2，以低於 1 爲佳。未經本發明之處理的樣品，即，未添加還原性有機磷化合物地混合者，通常黃化指數超過 3。

代替黃色指數，尺寸爲 60×45×3 毫米的射出模塑厚片之透光度可用以定出光學性質特徵。根據本發明製造的厚板之透光度接近 92% 透光率理論值，根據醯亞胺化程度，特別是 86 至 92%。較佳地，透光值 >90%，在 >90% 至 92% 範圍內更佳，甚至更佳在 90.5% 或在 90.5% 至 92% 範圍內特別佳。

然而，根據本發明之方法的決定性優點在於成型體在連續熱應力下之卓越的顏色安定性及極佳濁度和兼具的高透明度。雖然並非總是能完全防止黃色指數之提高，其通常比以前技術者明顯來得低。此外，本發明非常實質地降低所不欲的濁度提高。在測試厚片上，在強制空氣乾燥箱中於 160°C 儲存至多 1000 小時，藉熱應力測試成型體 SB 的顏色安定性。於特別的時間間隔，檢驗黃色指數，其可用以編輯黃色指數提高的曲線。本發明之成型體的每小時

黃色指數提高平均僅 <0.02 。甚至可能每小時黃色指數提高不到 0.01 。在申請人的試驗中(請參考實例)，在 160°C 超過 800 小時的熱應力期間達到之黃色指數 <1.5 ，大部分情況中 <1.0 。

亦發現本發明之模塑材料可用以製造對於視覺上有要求的模塑品。特定言之，就特別長流徑和 / 或複雜的模塑物形狀而言，須要高加工溫度者。此處，本發明之還原性有機磷化合物 OP 提供抵禦模塑物於其製造期間內之黃化的安定化作用。

本發明亦提供自根據前述方法可得的模塑材料 MM 可得之成型體 SB。

較佳體系中，該成型體之特徵在於其黃色指數 <2 ，以 <1 為佳。濁度以 $<1.5\%$ 為佳， $<1\%$ 更佳。

有利的構形中，本發明之成型體的特徵在於其透明度在 $>89\%$ 至 92% 的範圍內，以 $>90.5\%$ 至 92% 為佳。

最佳地，成型體 SB 為用於光導應用的物體且非常適合為光波導(light waveguide)。

下文將使用實例和比較例(適當的話)詳細說明本發明。

實例 1(未添加安定劑之比較例)

在由配備高效混合零件的反應性擠壓機及配備兩個排氣區和附接的真空管線的排氣擠壓機所組成的反應性擠壓系統上，進行聚合物同系反應(特別醯亞胺化反應)。10 公

斤 / 小時的 PMMA 模塑材料引至該反應性擠壓機中。在混合區的第一部分，有一供液體之用的進料點。3000 克的甲胺 / 小時餵入此進料點作為反應介質。於溫度為 250 °C 的平均反應時間為 5 分鐘。反應完全時，反應混合物在排氣的擠壓機中受壓，移除氣體和揮發性部分，且最終製成擠壓物，冷卻並切成顆粒。

在 Arburg 221 射出模塑機上，使用所得產物以射出模塑一系列的 65×40×3 毫米試樣，並根據 DIN 6167 和 ISO 14782 測定黃色指數、透明度和濁度。根據 ISO 306 方法 B 50 測定的 Vicat 軟化溫度為 172.4°C。射出模塑試樣中之四個試樣置於強制空氣乾燥箱中於 160°C 儲存 1000 小時。儲存 144 小時、336 小時、504 小時、768 小時和 1008 小時之後，移出一試樣並冷卻。之後，測定黃色指數、透明度和濁度。得到下列結果：

實例 (比較例)	黃色指數	透明度 [%]	濁度 [%]
1	3.9	89.5	0.6

表 1：於 160°C 熱儲存 (無安定劑)

時間[小時]	0	144	336	504	768	1008
黃色指數	3.9	5.48	7.73	10.85	15.93	23.91
透明度[%]	89.5	89.2	88.9	-	87	85.2
濁度[%]	0.6	-	-	-	-	1.1

可注意到無安定劑者，即使未經儲存的樣品之黃色指數也過高。然而，濁度和透明度的值仍變化於可接受的範

圍內。熱儲存期間內，黃色指數明顯提高。隨著熱應力期間的提高，樣品的透明度和濁度亦受損。

實例 2(根據本發明)

有機次磷酸酯添加至完成的 PMMI 顆粒

重覆實例 1 的程序，但 10.4%(重量%)苯次磷酸(BHPS)的甲醇溶液以 0.2 公斤 / 小時的進料速率加至下游排氣的擠壓機。選擇進料位置，使得添加至沒有揮發性和可脫揮發構份的熔融物中。PMMI 模塑材料中的 BHPS 最終濃度為 3000 ppm。根據實例 1，自所得顆粒製得試樣並於 160℃處於熱應力下 1000 小時。得到下列結果：

實例	黃色指數	透明度 [%]	濁度 [%]
2	1.1	90.6	0.8

表 2：於 160℃熱儲存(有機次磷酸自由酸)

時間[小時]	0	144	336	504	768	1008
黃色指數	1.1	1.92	2.47	3.27	5.26	7.76
透明度[%]	90.6	90.5	90.4	90	89.7	89.1
濁度[%]	0.8	-	-	-	-	0.7

可注意到使用苯次磷酸可達到良好透明度及較低濁度和黃色指數。熱儲存期間內，透明度和濁度值僅不明顯改變。雖然黃色指數提高，可達到的程度仍可接受。

實例 3(根據本發明)

有機次磷酸鹽添加至完成的 PMMI 顆粒

重覆實例 2 的程序，但 8.4%(重量%)苯次磷酸鈉鹽的甲醇溶液以 0.2 公斤 / 小時的進料速率加至下游排氣的擠壓機。PMMI 模塑材料中的 BHPS 鈉鹽最終濃度為 2200 ppm。得到下列結果：

實例	黃色指數	透明度 [%]	濁度 [%]
3	0.8	90.8	0.7

表 3：於 160℃ 熱儲存 (有機次磷酸鈉鹽)

時間[小時]	0	264	528	768	1032
黃色指數	0.8	2	3.57	5.98	9.02
透明度[%]	90.8	90.7	90.4	89.91	89.34
濁度[%]	0.7	-	-	-	0.8

可注意到使用苯次磷酸鈉鹽類似地可達到良好透明度，及較低濁度和黃色指數。

實例 4(比較例)

無機次磷酸鹽添加至完成的 PMMI 顆粒

重覆實例 2 的程序，但 3.75%(重量%)次磷酸鈉的甲醇溶液以 0.08 公斤 / 小時的進料速率加至下游排氣的擠壓機。PMMI 模塑材料中的次磷酸鈉最終濃度為 250 ppm。得到下列結果：

實例	黃色指數	透明度 [%]	濁度 [%]
4	3.2	90.3	0.7

表 4：於 160℃ 熱儲存(無機次磷酸鹽終濃度 1)

時間[小時]	0	100	300	700	1008
黃色指數	3.2	4.1	5.0	10.3	-
透明度[%]	90.2	90.2	90.0	89.0	-
濁度[%]	0.7	-	-	0.89	-

實例 5(比較例)

無機次磷酸鹽添加至完成的 PMMI 顆粒

重覆實例 2 的程序，但 3.75%(重量%)次磷酸鈉的甲醇溶液以 0.26 公斤 / 小時的進料速率加至下游排氣的擠壓機。PMMI 模塑材料中的次磷酸鈉最終濃度為 750 ppm。得到下列結果：

實例	黃色指數	透明度 [%]	濁度 [%]
5	2.2	90.4	0.9

表 5：於 160℃ 熱儲存(無機次磷酸鹽終濃度 2)

時間[小時]	0	100	300	700	1008
黃色指數	2.2	3.1	4.5	8.5	-
透明度[%]	90.4	90.3	90.0	89.3	-
濁度 [%]	0.9	-	-	1.3	-

實例 4 和 5(比較例)中可注意到次磷酸鈉和 PMMI 熔融物 - 不同於與 PMMI 熔融物具有良好相容性並因此而可以分子程度地均勻地分佈在熔融物中的有機安定劑(實例 2 和 3) - 彼此不相容。無機安定劑摻入 PMMI 中時，在聚合物中形成次磷酸鈉的晶體。此所造成的光散射導致成型體的濁度提高並使其無法作為光導。

實例 6-8(根據本發明)和實例 9-11(比較例)

安定劑的後續混合

15 公斤所得的顆粒填入 30 升不銹鋼桶中並稱入適當量的安定劑(見表 5-6)。此處，醯亞胺化反應完成時，但在混合之前，添加安定劑。在顛動混合機上，組份充份混合 4 分鐘並引至 25 毫米(=d)雙螺桿擠壓機的漏斗中。該混合物在長度為 32×d 的雙螺桿擠壓機中混合。

表 6：PMMI 以苯次磷酸進行之後續安定化作用

實例	BHPA [ppm]	透明度 [%]	黃色指數	濁度 [%]
6	0	88.9	6.4	1.0
7	1000	89.7	2.3	1.9
8	1500	89.9	1.8	1.3

表 7：PMMI 以次磷酸鈉進行之後續安定化作用

實例	次磷酸鈉 [ppm]	透明度 [%]	黃色指數	濁度 [%]
9	100	89.5	3.2	2
10	1000	87.8	2.9	2.5
11	2000	83.5	2.9	10

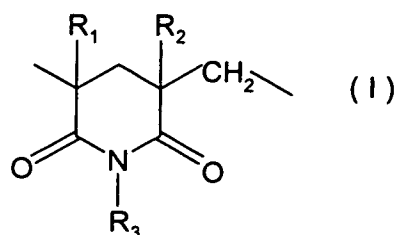
參考實例 6 至 8，可注意到以有機安定劑進行 PMMI 的後續安定化作用導致黃色指數降低。然而，當，例如，實例 2(3000 ppm BHPA 自由酸)相較於實例 7(1000 ppm BHPA 自由酸)和 8(1500 ppm BHPA 自由酸)時，濁度提高。由此得到的結論為有利地將安定劑進料摻入排氣的擠

壓機中(實例 2 和 3)。

由實例 9-11 可再度看出，隨著次磷酸鈉含量的提高，濁度亦提高，及相較於使用 BHPA 作為安定劑的實例，此濁度相對欠佳。

七、申請專利範圍

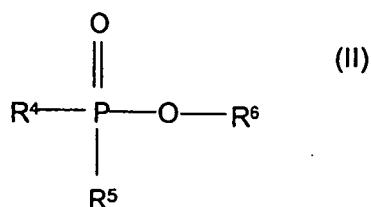
1. 一種製造具有改良的光學和顏色性質之模塑材料 MM 之方法，該模塑材料 MM 由含有式 (I) 單元的聚合物 PM 所組成，



其中 R_1 和 R_2 分別為氫和甲基而 R_3 是氫、 C_1 - C_{18} -烷基、 C_5 - C_8 -環烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_6 - C_{10} -芳基- C_1 - C_4 -烷基，其中這些基團可藉選自由 C_1 - C_4 -烷氧基和鹵素所組成之群組的基團至多三取代，在反應性擠壓機中在目前已知的醯亞胺化反應中製得，

其中

醯亞胺化反應完成之後，其量有效用於顏色安定化作用的一或多種還原性磷化合物 P 加至聚合物 PM 中，其特徵在於該磷化合物為選自由式 (II) 化合物所組成之群組的有機磷化合物 OP



其中 R^4 和 R^5 各者獨立地為氫或芳族 6 員環，其可經 C_1 - C_4 -烷基至多五取代，其中 R^4 和 R^5 中之至少一者不是氫，而 R^6 是氫或鹼金屬、鹼土金屬、鋁或氨，其可經至

多四個 C_1-C_4 -烷基和 / 或 C_5-C_8 環烷基取代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 的添加量係以聚合物 PM 計之 0.005 至 1 重量 %。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 的添加量係以聚合物 PM 計之低於 0.1 重量 % 且至少 0.005 重量 %。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 的添加量係以聚合物 PM 計之 0.3 重量 %。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 係苯膦酸。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中還原性有機磷化合物係苯膦酸與苯膦酸鈉之混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中還原性有機磷化合物在醇性溶液中(以甲醇和 / 或乙醇溶液為佳)添加。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中藉混合，以藉空穴傳遞混合機為佳，將還原性有機磷化合物 OP 加至以顆粒形式存在的聚合物 PM 中。

9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 加至沒有揮發性構份的聚合物 PM 的熔融物中。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中還原性有機磷化合物 OP 連續添加至連接至反應性擠壓機下游之排氣

的擠壓機中。

11. 一種成型體 SB，其可根據申請專利範圍第 1 至 10 項中之一或多項之方法自模塑材料 MM 獲得。

12. 如申請專利範圍第 11 項之成型體 SB，其黃色指數 < 2 。

13. 如申請專利範圍第 12 項之成型體 SB，其濁度 $< 1.5\%$ 。

14. 如申請專利範圍第 13 項之成型體 SB，其濁度 $< 1\%$ 。

15. 如申請專利範圍第 11 至 14 項中任一項之成型體 SB，其透明度在 $> 89\%$ 至 92% 的範圍內。

16. 如申請專利範圍第 11 至 14 項中任一項之成型體 SB，其透明度在 $> 90.5\%$ 至 92% 的範圍內。

17. 如申請專利範圍第 11 至 14 項中任一項之成型體 SB，其為光波導(light waveguide)。