(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201033231 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098138250 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 11 月 11 日
(51)Int. Cl.： *C08F220/10 (2006.01)* *C08F220/56 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01)
(30)優先權：2008/11/14 德國 102008057438.4
(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：戴崔奇 吉羅德 DIETRICH, GERALD (DE)；卡洛夫 魯迪格 CARLOFF, RUEDIGER (DE)；卡波克 威爾漢 KARNBROCK, WILHELM (DE)；康貝爾 喬秦 KNEBEL, JOACHIM (DE)；沈重 SHEN, ZHONG (CN)；侯秋強 HAW, CHIEW-CHIANG (MY)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 33 頁

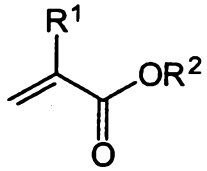
(54)名稱

用於製造由模塑組成物或鑄型透明板構成之耐熱模件的共聚物

COPOLYMER FOR THE PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT MOULDINGS COMPOSED OF MOULDING COMPOSITIONS OR CAST TRANSPARENT SHEET

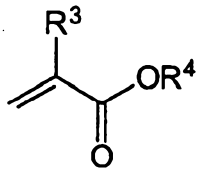
(57)摘要

一種用以製造供製造於每一情況中耐熱性提高之模件用之模塑組成物或鑄型透明板之共聚物，該共聚物可藉由 A）、B）和 C）之共聚合反應得到 A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



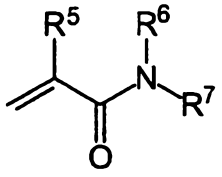
(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地為氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201033231 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：098138250 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 11 月 11 日
(51)Int. Cl.： *C08F220/10 (2006.01)* *C08F220/56 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01)
(30)優先權：2008/11/14 德國 102008057438.4
(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：戴崔奇 吉羅德 DIETRICH, GERALD (DE)；卡洛夫 魯迪格 CARLOFF, RUEDIGER (DE)；卡波克 威爾漢 KARNBROCK, WILHELM (DE)；康貝爾 喬秦 KNEBEL, JOACHIM (DE)；沈重 SHEN, ZHONG (CN)；侯秋強 HAW, CHIEW-CHIANG (MY)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 33 頁

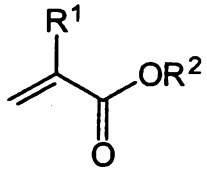
(54)名稱

用於製造由模塑組成物或鑄型透明板構成之耐熱模件的共聚物

COPOLYMER FOR THE PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT MOULDINGS COMPOSED OF MOULDING COMPOSITIONS OR CAST TRANSPARENT SHEET

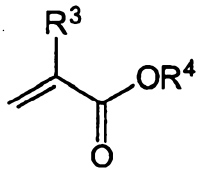
(57)摘要

一種用以製造供製造於每一情況中耐熱性提高之模件用之模塑組成物或鑄型透明板之共聚物，該共聚物可藉由 A）、B）和 C）之共聚合反應得到 A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



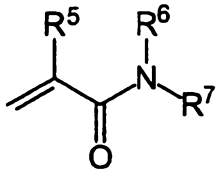
(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製造耐熱性模塑組成物或鑄型透明板之共聚物。

【先前技術】

聚甲基丙烯酸烷酯模塑組成物，特別是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）模塑組成物，常用於具有高透明度、極佳的光學品質和低吸水性之塑膠模件或塑膠板。該模塑組成物的耐熱性相對較低。就 PMMA 模塑組成物而言，藉與聚合溫度相關的 Vicat 點定義之耐熱性由 105 至 114℃。

PMMA 模塑組成物常在丙烯酸酯存在下聚合。該丙烯酸酯造成流動性質改變，因此而導致 PMMA 的熱安定性提高及較易加工。但是，它們的缺點在於造成耐熱性的進一步降低。

因此而對於聚甲基丙烯酸烷酯模塑組成物（特別是 PMMA 模塑組成物）的應用範圍造成限制。此處的“使用溫度”明顯低於軟化點，其結果爲，以 PMMA 爲例，認爲高於 95℃的任何溫度會造成聚合物的使用缺陷。

因而必須以其他塑膠用於溫度較高的應用。可用於此處之透明塑膠的例子爲 Vicat 點約 150℃的聚碳酸酯，但聚碳酸酯的使用溫度亦無法延伸至材料的 Vicat 點 150℃，而是比其低約 20℃，因此係約 130℃。聚碳酸酯比 PMMA 易被刮傷且耐候性低得多。

已知的替代方案藉由使 MMA 與整體共聚單體共聚而降低聚合鏈的動作自由度。此效果的結果係提高 PMMA 的耐熱性。

也已經知道甲基丙烯醯胺作爲聚合反應中的共聚單體，使用甲基丙烯酸酯使得耐熱性提高。

例如，公告 CN 1314423 A 提出使甲基丙烯酸甲酯與 N-單取代的甲基丙烯醯胺（如，N-異莰基甲基丙烯醯胺）共聚。據聞所得共聚物的玻璃化轉變溫度在 120℃至 123℃的範圍內。

類似地，公告 EP 1767376 A1 描述用於噴墨介質的有機粒子，其包含由所含酯基具有 7 至 19 個碳原子的脂環族（甲基）丙烯酸酯和可共聚的單體所構成之共聚物。

作爲較佳的脂環族（甲基）丙烯酸酯之所述甲基丙烯酸異莰酯所含的酯基具有 7 至 19 個碳原子。

所述之可共聚的單體之例子係甲基丙烯酸甲酯、N-胺基烷基丙烯醯胺和 N-胺基烷基甲基丙烯醯胺。亦指出所述化合物可以選定的單獨者或二或較多者之組合作爲可共聚的單體。

用於特別的變體之目的，使用兩種共聚物之摻合物，且此處的第一種共聚物可以，例如，包含甲基丙烯酸甲酯單元和甲基丙烯酸異莰酯單元，而第二種共聚物可以包含，例如，甲基丙烯酸甲酯單元和甲基丙烯醯胺單元。

雖然這些解決方案基本上是提高 PMMA 模塑組成物之耐熱性的適當方法，但它們具有數個缺點。首先，使用

（甲基）丙烯醯胺顯著提高所得共聚物的吸水性。再者，由於甲基丙烯醯胺的氮基，共聚物的黃色指數較直鏈（甲基）丙烯酸甲酯明顯爲高。最後，所須的共聚單體亦較爲昂貴。

JP 2008-024843 A 揭示丙烯醯胺-甲基丙烯酸環己酯-丙烯酸 2-乙基己酯-甲基丙烯酸縮水甘油酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

EP 716344 A1 描述甲基丙烯酸苄酯-N-（對-羥苯基）甲基丙烯醯胺-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯－甲基丙烯酸共聚物。

因此，本發明的目的係指出提高聚（甲基）丙烯酸烷酯模塑組成物（特別是 PMMA 模塑組成物）之耐熱性的較佳方式。此意圖係引用聚合性起始物，其至少對等於聚（甲基）丙烯酸烷酯之有利性質（透明度、耐候性、加工性）且耐熱性優於聚（甲基）丙烯酸烷酯。此新穎的塑膠材料亦應適用以藉模鑄法製造模件，或適用於可用以在射出模塑和／或壓出法中製造耐熱性提高的模件之塑膠模塑組成物之加工。該模塑組成物亦具有相對較低的吸水性及相對較佳的耐褪色性。

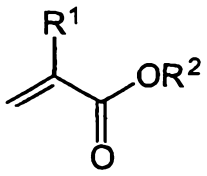
具有申請專利範圍第 1 項之所有特徵之共聚物達到這些目的，亦達到未個別列出的其他目的。共聚物之特別有利的體系述於申請專利範圍的獨立項。申請專利範圍的其餘項目保護耐熱鑄型透明板產物、共聚物於模塑組成物中之使用、包含本發明之共聚物的耐熱模件及其用途。

令人驚訝地，已發現當短鏈（甲基）丙烯酸烷酯（如，甲基丙烯酸甲酯）與（甲基）丙烯醯胺和與環狀（甲基）丙烯酸酯共聚時，耐熱性之提高特別顯著。以個別共聚物的玻璃化轉變溫度爲基礎，三聚物的耐熱性提高明顯高於預期。

【發明內容】

所提出之可得自下列 A）、B）和 C）之共聚合反應的共聚物

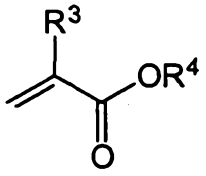
A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，

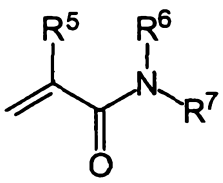
B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，

C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地爲氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團，

提供相對簡單但無法輕易地預見的方法，以達成聚（甲基）丙烯酸烷酯模塑組成物之耐熱性的明顯改良。

【實施方式】

藉此可得的此共聚物具有明顯改良的性質輪廓。首先，就其有利性質（透明度、耐候性、加工性）而言，其至少對等於聚（甲基）丙烯酸烷酯，再者，其具有明顯較高的耐熱性。其特別適合在模鑄法中製造模件，或用於在射出模塑和／或壓出法中製造耐熱性提高之模件的塑膠模塑組成物之加工。相較於摻合物，爲達到所欲的耐熱性，共聚物中之組份 B）和 C）之組合中所須之（甲基）丙烯醯胺的量較少，且因此，該模塑組成物的吸水性相對較低並具有明顯較高的不褪色性。

爲了本發明之目的，已證實特別成功的是選擇相同的 R^1、R^3 和 R^5。因此，爲了一個第一個特別佳的體系之目的，R^1、R^3 和 R^5 是甲基。爲了第二個特別佳的體系之目的，R^1、R^3 和 R^5 是氫。

式（I）的酯化合物的 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子，特別佳具有 1 至 4 個碳原子，的直鏈或支鏈烷基，特別是甲基。

式（I）的酯化合物的例子爲衍生自飽和醇的（甲基）丙烯酸酯，如，（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）丙烯酸三級丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸庚酯和（甲基）丙烯酸辛酯。

式（II）的酯化合物的R^4是具有8至30個碳原子的環狀基團，以脂環狀烴基爲佳，其以至少二環的基團爲佳。

式（II）的酯化合物的例子爲（甲基）丙烯酸1-萘酯、（甲基）丙烯酸2-萘酯、（甲基）丙烯酸1-十氫萘酯、（甲基）丙烯酸2-十氫萘酯、（甲基）丙烯酸3-十氫萘酯、（甲基）丙烯酸2,4,5-三-三級丁基-3-乙烯基環己酯、（甲基）丙烯酸2,3,4,5-四-三級丁基環己酯、（甲基）丙烯酸莰酯、（甲基）丙烯酸異莰酯和（甲基）丙烯酸金剛酯。

爲了本發明之目的，特別佳地使用（甲基）丙烯酸異莰酯。

式（III）的醯胺化合物中的R^6和R^7彼此各自獨立地爲氫或直鏈或支鏈基團，以脂族基團爲佳，其具有1至40個碳原子，具有1至20個碳原子特別佳，特別是具有1至8個碳原子。

爲了本發明的第一個較佳體系之目的，R^6和R^7相同且特別佳地是氫。

爲了本發明的第二個較佳體系之目的，R^6是氫，而R^7是具有1至20個碳原子（具有1至8個碳原子特別佳

，特別是具有1至4個碳原子）的烴基。

式（III）的醯胺化合物的例子係（甲基）丙烯醯胺、甲基（甲基）丙烯醯胺、二甲基（甲基）丙烯醯胺、乙基（甲基）丙烯醯胺、二乙基（甲基）丙烯醯胺、正丙基（甲基）丙烯醯胺、二正丙基（甲基）丙烯醯胺、異丙基（甲基）丙烯醯胺、二異丙基（甲基）丙烯醯胺、正丁基（甲基）丙烯醯胺、二正丁基（甲基）丙烯醯胺、二級丁基（甲基）丙烯醯胺、二-二級丁基（甲基）丙烯醯胺、三級丁基（甲基）丙烯醯胺、二-三級丁基（甲基）丙烯醯胺、苄基（甲基）丙烯醯胺、N-（3-二甲胺基丙基）（甲基）丙烯醯胺、己基（甲基）丙烯醯胺和二己基（甲基）丙烯醯胺。

爲了本發明之目的，特別佳地使用是異丙基（甲基）丙烯醯胺。

根據本發明之共聚物中的共聚單體的相對比例相對上不重要。但是，它們可以藉由經控制的方式使用以影響共聚物的性質輪廓。此處，已證實特別成功的共聚物爲得自下列A）、B）和C）之共聚反應者

A）40.0重量%至92.0重量%的一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物，

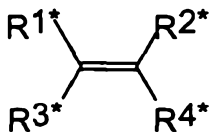
B）4.0重量%至30.0重量%的一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物，和

C）4.0重量%至30.0重量%的一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物，

其中組份 A）、B）和 C）的比例係以單體組成物之重量爲基礎且以共 100.0 重量%爲佳。

適當時，本發明之共聚物包含另外衍生自其他能夠與式（I）和/或（II）和/或（III）的化合物發生共聚合反應之乙烯系不飽和單體的重覆單元。以用於製造本發明之共聚物的單體組成物重量爲基礎，此共聚單體的比例以在 0 至 40 重量%的範圍內爲佳，特別是 1 至 35 重量%，且 5 至 30 重量%特別佳。

此處用於根據本發明之聚合反應之特別適合的共聚單體對應於式（IV）



(IV)

其中 R^{1*}和 R^{2*}獨立地選自氫、鹵素、CN、具有 1 至 20（1 至 6 較佳，1 至 4 特別佳）個碳原子的直鏈或支鏈烷基，其可具有 1 至（2n+1）個鹵素原子作爲取代基，其中 n 是烷基的碳原子數（如，CF_3）、具有 2 至 10（2 至 6 較佳，2 至 4 特別佳）個碳原子的 α,β-不飽和直鏈或支鏈烯基或炔基，其可具有 1 至（2n-1）個鹵素原子（以氯爲佳）作爲取代基，其中 n 是烷基的碳原子數，一個例子是 CH_2=CCl-；具有 3 至 8 個碳原子的環烷基，其可具有 1 至（2n-1）個鹵素原子（以氯爲佳）作爲取代基，其中 n 是環烷基的碳原子數；具有 6 至 24 個碳原子的芳基，其可具有 1 至（2n-1）個鹵素原子（以氯爲佳）和/或具有 1 至 6 個碳原子的烷基作爲取代基，其中 n 是芳基的碳原

子數；$C(=Y^*)R^{5*}$、$C(=Y^*)NR^{6*}R^{7*}$、$Y^*C(Y^*)R^{5*}$、SOR^{5*}、SO_2R^{5*}、OSO_2R^{5*}、$NR^{8*}SO_2R^{5*}$、$PR^{5*}{}_2$、$P(=Y^*)R^{5*}{}_2$、$Y^*PR^{5*}{}_2$、$Y^*P(=Y^*)R^{5*}{}_2$、$NR^{8*}{}_2$，其中，這些經額外的R^{8*}基團、芳基或雜環基加以四級化，其中Y*可以是NR^{8*}、S或O，以O爲佳；R^{5*}是具有1至20個碳原子的烷基、具有1至20個碳原子的烷硫基、OR^{15}（R^{15}是氫或鹼金屬）、具有1至20個碳原子的烷氧基、芳氧基或雜環氧基；R^{6*}和R^{7*}獨立地爲氫或具有1至20個碳原子的烷基，或R^{6*}和R^{7*}可以一起形成具有2至7（以2至5爲佳）個碳原子的伸烷基，此處，它們形成3-至8-員（以3-至6-員爲佳）環，而R^{8*}是氫或具有1至20個碳原子的直鏈或支鏈烷基或芳基；

R^{3*}和R^{4*}獨立地選自氫、鹵素（以氟或氯爲佳）、具有1至6個碳原子的烷基和$COOR^{9*}$，其中R^{9*}是氫、鹼金屬或具有1至40個碳原子的烷基，或者R^{3*}和R^{4*}可以一起形成式$(CH_2)_{n'}$的基團，其具有1至2n'個鹵素原子或C_1-C_4烷基作爲取代基，或者形成式C(=O)-Y*-C(=O)的基團，其中n'是2至6，3或4較佳，Y*如前文之定義；且其中基團R^{1*}、R^{2*}、R^{3*}和R^{4*}中之至少二者是氫或鹵素。

較佳的共聚單體是

乙烯鹵化物，如，氯乙烯、氟乙烯、偏氯乙烯和偏氟乙烯；

乙烯酯，如，乙酸乙烯酯；

苯乙烯、側鏈中具有烷基取代基之經取代的苯乙烯（

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的苯乙烯（如，乙烯基甲苯和對-甲基苯乙烯）、鹵化的苯乙烯（如，一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯）；

雜環狀乙烯基化合物，如，2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咔唑、3-乙烯基咔唑、4-乙烯基咔唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯啶酮、2-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基吡咯啶酮、3-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基丁內醯胺、乙烯基氧喃（oxolane）、乙烯基呋喃、乙烯基噁唑和氫化的乙烯基噁唑；

乙烯基和異間戊二烯基醚；

順丁烯二酸和順丁烯二酸衍生物，如，順丁烯二酸酐、甲基順丁烯二酸酐、順丁烯二醯亞胺、甲基順丁烯二醯亞胺；

反丁烯二酸和反丁烯二酸衍生物；

丙烯酸和甲基丙烯酸；

二烯，如，二乙烯基苯；

（甲基）丙烯酸芳酯，如，甲基丙烯酸苯甲酯或甲基丙烯酸苯酯，其中芳基分別爲未經取代或具有至多四個取代基；

鹵化醇的甲基丙烯酸酯，如，甲基丙烯酸 2,3-二溴丙酯、甲基丙烯酸 4-溴苯酯、甲基丙烯酸 1,3-二氯-2-丙酯

、甲基丙烯酸 2-溴乙酯、甲基丙烯酸 2-碘乙酯、甲基丙烯酸氯甲酯；

（甲基）丙烯酸羥基烷酯，如，甲基丙烯酸 3-羥基丙酯、甲基丙烯酸 3,4-二羥基丁酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、（甲基）丙烯酸 2,5-二甲基-1,6-己二醇酯、（甲基）丙烯酸 1,10-癸二醇酯；

含羰基的甲基丙烯酸酯，如，甲基丙烯酸 2-羧基乙酯、甲基丙烯酸羧基甲酯、甲基丙烯酸噁唑啶基乙酯、N-（甲基丙烯醯氧基）甲醯胺、甲基丙烯酸丙酮酯、N-甲基丙烯醯基嗎啉、N-甲基丙烯醯基-2-吡咯啶酮、N-（2-甲基丙烯醯氧基乙基）-2-吡咯啶酮、N-（3-甲基丙烯醯氧基丙基）-2-吡咯啶酮、N-（2-甲基丙烯醯氧基十五基）-2-吡咯啶酮、N-（3-甲基丙烯醯氧基十七基）-2-吡咯啶酮；

二甲基丙烯酸二醇酯，如，甲基丙烯酸 4-丁二醇酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯；

醚醇的甲基丙烯酸酯，如，甲基丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸 1-甲基-（2-乙烯氧基）乙酯、甲基丙烯酸環己氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基甲氧基乙酯、甲基丙烯酸苯甲氧基甲酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯

酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯和乙氧化的甲基丙烯酸酯（其以具有 1 至 20，特別是 2 至 8，個乙氧基爲佳）；

（甲基）丙烯酸胺基烷酯，如，甲基丙烯酸二甲基胺基丙酯、甲基丙烯酸 3-二乙基胺基戊酯、（甲基）丙烯酸 3-二丁基胺基十六酯；

（甲基）丙烯酸的腈類；

其他含氮的甲基丙烯酸酯，如，N-（甲基丙烯醯氧基乙基）二異丁基酮亞胺、N-（甲基丙烯醯氧基乙基）二（十六基）酮亞胺、甲基丙烯醯基胺基乙腈、2-甲基丙烯醯氧基乙基甲基氨醯胺、甲基丙烯酸氨基甲酯；雜環狀的（甲基）丙烯酸酯，如，（甲基）丙烯酸 2-（1-咪唑基）乙酯、（甲基）丙烯酸 2-（4-嗎啉基）乙酯和 1-（2-甲基丙烯醯氧基乙基）-2-吡咯啶酮；

甲基丙烯酸吭氧酯，如，甲基丙烯酸 2,3-環氧基丁酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧基丁酯、甲基丙烯酸 10,11-環氧基十一酯、甲基丙烯酸 2,3-環氧基環己酯、甲基丙烯酸 10,11-環氧基十六酯；甲基丙烯酸縮水甘油酯。

這些單體可以單獨使用或以混合物形式使用。

得到此共聚物的聚合反應可以本身已知的方式進行。已證實自由基聚合反應特別成功，特別是整體聚合反應、在溶劑中之聚合反應、懸浮聚合反應及乳化聚合反應，其通常使用聚合反應引發劑和鏈轉移劑。

引發劑中，可資利用的是嫻於此技藝者習知的偶氮基引發劑（如，AIBN 和 1,1-偶氮基雙環己腈）和過氧化合物（如，過氧化甲基乙基酮、過氧化乙醯丙酮、過氧化二月桂醯、2-乙基過己酸三級丁酯、過氧化酮、過辛酸三級丁酯、過氧化甲基異丁基酮、過氧化環己酮、過氧化二苯甲醯、過氧基苯甲酸三級丁酯、過氧基異丙基碳酸三級丁酯、2,5-雙（2-乙基己醯基過氧基）-2,5-二甲基己烷、過氧基己酸三級丁基 2-乙酯、3,5,5-三甲基過氧基己酸三級丁酯、過氧化二枯基、1,1-雙（三級丁基過氧基）環己烷、1,1-雙（三級丁基過氧基）-3,3,5-三甲基環己烷、枯基過氧化氫、三級丁基過氧化氫、過氧基二碳酸雙（4-三級丁基環己基）酯、前述化合物彼此之二或多者之混合物，及前述化合物與非前述但亦能夠形成自由基之化合物之混合物。

適當的鏈轉移劑係本身已知的無硫和含硫化合物。無硫化合物的例子爲，但不限於，二聚的 α-甲基苯乙烯（2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯）、脂族和／或環脂族醛的烯醇醚、萜、α-萜品、萜品醇、1,4-環己二烯、1,4-二氫萘、1,4,5,8-四氫萘、2,5-二氫呋喃、2,5-二甲基呋喃和／或3,6-二氫-2H-吡喃，較佳者是二聚的 α-甲基苯乙烯。

含硫化合物的例子爲，但不限於，硫代羥乙酸、2-巯基乙醇、硫代羥乙酸 2-乙基己酯、正丁基硫醇、辛基硫醇、正-十二基硫醇、三級十二基硫醇、3-巯基丙酸甲酯。

這些鏈轉移劑爲市售品。但是，它們亦可藉由嫻於此技藝者已知的方式製備。例如，專利案 DE 966 375 描述二聚的α-甲基苯乙烯之製備。脂族和/或環脂族醛的烯醇醚揭示於專利案 DE 3 030 373。EP 80 405 解釋萜之製備。公開的申請專利說明書 JP 78/121 891 和 JP 78/121 890 解釋α-萜品、萜品醇、1,4-環己二烯、1,4-二氫萘、1,4,5,8-四氫萘之製備。公開的申請專利說明書 DE 2 502 283 描述 2,5-二氫呋喃、2,5-二甲基呋喃和 3,6-二氫-2H-吡喃之製備。

此單體可於大氣壓、或於次大氣壓或超大氣壓聚合。聚合溫度亦非關鍵。但是，其通常在-20℃至 200℃的範圍內，以 0℃至 160℃爲佳且 70℃至 130℃特別佳。

此聚合反應亦可在溶劑中或以無溶劑的方式進行。所謂的溶劑爲此處廣泛定義者。

關於自由基聚合反應的進一步資訊可見於技術文獻，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition。關於整體聚合反應之有用的資訊可見於 Houben-Weyl Vol. E20, Part 2 (1987),p.1145。關於懸浮聚合反應的有用資訊亦見於 Houben-Weyl Vol. E20, Part 2 (1987),p.1149。

除了共聚物之成份以外，其分子量亦對共聚物於製造耐熱性模件的後續加工有一些影響。例如，分子量之經控制的調整對於可能之後續的一些加工類型有利。

在真實的共聚法中，本發明範圍內的一個可能性係設

定夠高的分子量以防止任何下游熱模塑法。另一可能性係選擇相對低分子量，以得到能夠在進一步的熱法中驅動下游模塑之共聚物。

特定言之，若試圖使本發明的共聚單體藉由壓出或射出模塑而加工，則就本發明之共聚物而言，以相對低分子量 M_w 爲佳，此分子量由 30,000 克 / 莫耳至 250,000 克 / 莫耳，有利地由 60,000 克 / 莫耳至 200,000 克 / 莫耳。此類型的共聚物基本上可藉加熱而轉化成可熱塑加工的熔融物。

分子量可藉已知方法測定。例如，可以使用凝膠穿透層析法（GPC）。可用以測定分子量的另一方法係滲透法，例如，“蒸汽相滲透法”。所述方法藉例如，P.J.Flory, “Principles of Polymer Chemistry” Cornell University Press (1953), Chapter VII,266-316 和“Macromolecules, an Introduction to Polymer Science”, F.A.Bovey and F.H.Winslow, Editors, Academic Press(1979),296-312,及 W.W.Yau, J.J.Kirkland and D.D.Bly, “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”,John Wiley and Sons, New York, 1979，描述。凝膠穿透層析法爲測定此處所示聚合物之分子量的較佳方法。所用標準品應以聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯標準品爲佳。

本發明之共聚物可以基本上用於嫻於此技藝者熟知的任何成形法，用以製造具有改良的耐熱性之模件。

根據本發明之共聚物可以有利地加工而提供粒狀塑膠

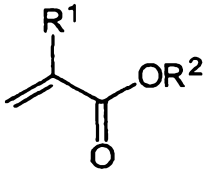
模塑組成物。然後，這些模塑組成物粒特別適合用於藉由壓出或射出模塑的進一步加工。例如，藉由製成聚合物漿形式或珠形式的塑膠之壓出和粒化而製造模塑組成物粒，同時藉由在壓出機中的脫揮發處理而自聚合物移出低分子量的次要成份。此種方法述於，例如，Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik [Handbook of Plastics Extrusion Technology], Vol. I 和 II（編者：F.Heusen, W.Kappe, H.Potente; Hauser Verlag 1986 和 1989）。

若實際的聚合程序設定的分子量夠高而難以進行進一步的下游熱加工，則根據本發明，在聚合程序完成之前，須小心地在適當模具中較佳地進行模製法。

根據本發明的一較佳體系中，本發明之共聚物藉在溶液中（如，在溶劑中或在單體本身中，且與試圖使用的聚合物漿有關，經脫揮發）之聚合反應製造。懸浮聚合反應也是製造共聚物之極合宜的途徑。也可能製造鑄型透明板形式的聚合物。在鑄型透明板之製造中，聚合物漿在一或兩個金屬之間聚合且各自爲玻璃板。

據此，本發明亦特別提供耐熱性模塑組成物，包含

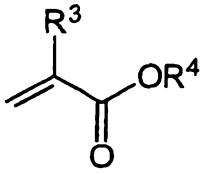
A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，

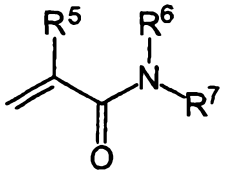
B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，

C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地爲氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團。

一較佳體系中，此模塑組成物爲鑄形透明板產物形式，以平均分子量 M_w 在 500,000 克／莫耳至 5,000,000 克／莫耳範圍內爲佳。

較佳地，藉此可得的模件具有下列性質：

模件的黏度值根據 ISO 1628-6 測定以在 30 毫升／克至 90 毫升／克的範圍內爲佳。

模件的 Vicat 點根據 ISO 306 測定以高於 112℃爲佳，以高於 115℃爲最佳。

根據本發明之模件特別可作爲居家設備、通訊設備、嗜好設備或運動設備的零件，或作爲汽車構造、船舶或飛機構造的主體配件或主體配件的零件，或作爲照明體、號誌或標誌、零售商店或化妝品櫃檯、容器、家用裝飾品項或辦公室裝飾品項、傢俱應用、淋浴門和辦公室門的配件，或作爲建築工業的配件（特別是板），或作爲壁（特別

是隔音壁），或作爲窗框、長座椅、燈罩、擴散板、LED透鏡、LED主體或LED半導體罩，或在太陽能模組中，或在汽車前燈中作爲透鏡、反射器、支架或罩，或感知器罩，和/或用於汽車玻璃。典型汽車內部零件係擾流裝置、鑲板、車頂模組或外部鏡框。

下文使用實例更詳細地解釋本發明，但不對本發明之概念造成任何限制。

本發明之實例和比較例中的物質之縮寫列表：

MMA：甲基丙烯酸甲酯

MAA：甲基丙烯醯胺

IBOMA：甲基丙烯酸異莰酯

NIPMA：N-異丙基甲基丙烯醯胺

TBPND：過氧基新癸酸三級丁酯

TBPEH：2-乙基過氧基己酸三級丁酯

DDM：正十二基硫醇

MMP：3-巯基丙酸甲酯

除非提供其他細節，否則百分比和份數皆爲重量百分比和重量份。

使用下列分析方法定出性質，以定出文中的例子和下面的表中的聚合物之特性，表中列出共聚反應條件摘要：

- MiniVicat，根據ISO 306

- 黏度值，根據ISO 1628-6

- 熱安定性，藉熱重測定（2%重量損失，加熱速率5K/分鐘；氮氣氛）

1）MMA/IBOMA 共聚物之製造

80% 單體和正十二基硫醇作爲攪拌反應器的初引入物。聚合反應在溶劑存在下於 80℃ 進行 300 分鐘，在此期間內，單體的剩餘部分、過氧基新癸酸三級丁酯和進一步溶劑如表 1 和 2 所示者地計量稱入。計量稱入程序之後，添加 2-乙基過氧基己酸三級丁酯之後，反應於 95℃ 再持續 120 分鐘。最終轉化率爲 93%。然後，藉由於 250℃ 和 20 毫巴下萃出溶劑，聚合物在已排氣的壓出機中分離。測定所得聚合物的黏度值及其熱安定性和 MiniVicat。表 3 列出產物的性質。

2）MMA/MAA 共聚物之製造

所用之所有的單體和正十二基硫醇作爲攪拌反應器的初引入物。聚合反應在溶劑存在下於 80℃ 進行 360 分鐘，在此期間內，過氧基新癸酸三級丁酯和進一步溶劑如表 1 和 2 所示者地計量稱入。計量稱入程序之後，添加 2-乙基過氧基己酸三級丁酯之後，反應於 87℃ 再持續 120 分鐘。最終轉化率爲 99%。然後，藉由於 270℃ 和 20 毫巴下萃出溶劑，聚合物在已排氣的壓出機中分離。測定所得聚合物的黏度值及其熱安定性和 MiniVicat。表 3 列出產物的性質。

3）MMA/MAA/IBOMA 共聚物之製造

70%單體和 3-巯基丙酸甲酯作爲攪拌反應器的初引入物。聚合反應在溶劑存在下於 80℃進行 360 分鐘，在此期間內，單體的剩餘部分、過氧基新癸酸三級丁酯和進一步溶劑如表 1 和 2 所示者地計量稱入。計量稱入程序之後，添加 2-乙基過氧基己酸三級丁酯之後，反應於 85℃再持續 120 分鐘。最終轉化率爲 95%。然後，藉由於 260℃和 20 毫巴下萃出溶劑，聚合物在已排氣的壓出機中分離。測定所得聚合物的黏度值及其熱安定性和 MiniVicat。表 3 列出產物的性質。

4）MMA/NIPMA 共聚物之製造

60%單體和 3-巯基丙酸甲酯作爲攪拌反應器的初引入物。聚合反應在溶劑存在下於 80℃進行 360 分鐘，在此期間內，單體的剩餘部分、過氧基新癸酸三級丁酯和進一步溶劑如表 1 和 2 所示者地計量稱入。計量稱入程序之後，添加 2-乙基過氧基己酸三級丁酯之後，反應於 95℃再持續 120 分鐘。最終轉化率爲 89%。然後，藉由於 270℃和 20 毫巴下萃出溶劑，聚合物在已排氣的壓出機中分離。測定所得聚合物的黏度值及其熱安定性和 MiniVicat。表 3 列出產物的性質。

5）MMA/NIPMA/IBOMA 共聚物之製造

60%單體和 3-巯基丙酸甲酯作爲攪拌反應器的初引入物。聚合反應在溶劑存在下於 80℃進行 360 分鐘，在

此期間內，單體的剩餘部分、過氧基新癸酸三級丁酯和進一步溶劑如表 1 和 2 所示者地計量稱入。計量稱入程序之後，添加 2-乙基過氧基己酸三級丁酯之後，反應於 95℃再持續 120 分鐘。最終轉化率爲 98%。然後，藉由於 250℃和 20 毫巴下萃出溶劑，聚合物在已排氣的壓出機中分離。測定所得聚合物的黏度值及其熱安定性和 MiniVicat。表 3 列出產物的性質。

表 1：單體構份之概述

實驗#	1	2	3	4	5
MMA	85	90	80	85	76
MAA	---	10	10	---	---
IBOMA	15	---	10	---	12
NIPMA	---	---	---	15	12

表 2：濃度和輔助劑

實驗#	1	2	3	4	5
TBPND	0.38	0.30	0.30	0.30	0.30
TBPEH	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
DDM	0.40	0.30	---	---	---
MMP	---	---	0.22	0.16	0.16
醋酸正丁酯[%]	50	---	---	30	30
1-丙醇/水 4：1[%]	---	20	20	---	---

表 3：聚合物性質之概述

實驗#	1	2	3	4	5	PMMA
VSP[℃]	116	132	139	121	129	115
V.N.[毫升 / 克]	53	55	53	63	45	52
T_d[℃]	286	287	286	276	n.d.	n.d.

6）MMA/NIPMA/IBOMA 摻合物之製造

用以與藉共聚反應製造的聚合物 5）比較，研究相同構份之摻合物。此係藉由在捏和機中摻合等比例之由 MMA 和 IBOMA（75-25）所構成的共聚物及 MMA 和 NIPMA（75-25）所構成的共聚物而得。

所得聚合物與三聚物 5）的不同點在於 VSP 僅 123℃。

201033231

860190

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：98138250

※申請日：98 年 11 月 11 日　　**※IPC 分類：** C08F 220/10 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

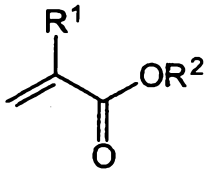
用於製造由模塑組成物或鑄型透明板構成之耐熱模件的共聚物

Copolymer for the production of heat-resistant mouldings composed of moulding compositions or cast transparent sheet

二、中文發明摘要：

一種用以製造供製造於每一情況中耐熱性提高之模件用之模塑組成物或鑄型透明板之共聚物，該共聚物可藉由A）、B）和C）之共聚合反應得到

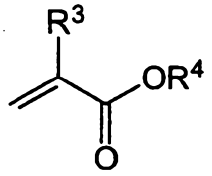
A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，

B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物

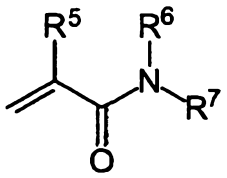


(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子

的環狀基團，

C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



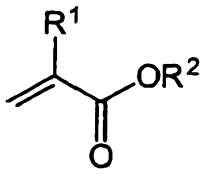
(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地爲氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團。

三、英文發明摘要：

Copolymer for the production of moulding compositions or cast transparent sheet for the production of mouldings, in each case with increased heat resistance, obtainable by copolymerization of

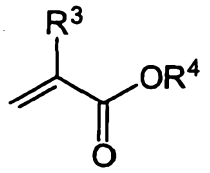
A) one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (I)



(I),

in which R^1 is hydrogen or methyl and R^2 is a linear or branched alkyl moiety having from 1 to 8 carbon atoms,

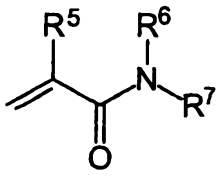
B) one or more ethylenically unsaturated ester compounds of the formula (II)



(II),

in which R^3 is hydrogen or methyl and R^4 is a cyclic moiety having from 8 to 30 carbon atoms,

C) one or more ethylenically unsaturated amide compounds of the formula (III)



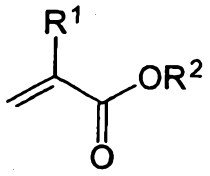
(III),

in which R^5 is hydrogen or methyl and R^6 and R^7, respectively independently of one another, are hydrogen or a linear or branched moiety having from 1 to 40 carbon atoms.

七、申請專利範圍：

1. 一種用以製造耐熱性提高之模塑組成物或鑄型透明板之共聚物，其可藉由 A）、B）和 C）之共聚合反應得到

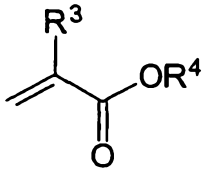
A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，

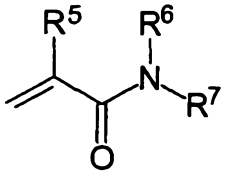
B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，

C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地爲氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團。

2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中 R^1、R^3 和 R^5 是甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之共聚物，其中 R^1、R^3 和

R^5是氫。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其中 R^2是具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或支鏈烷基。

5. 如申請專利範圍第 4 項之共聚物，其中 R^2是甲基。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其中 R^4是脂環族烴基。

7. 如申請專利範圍第 6 項之共聚物，其中 R^4是至少二環的基團。

8. 如申請專利範圍第 7 項之共聚物，其中 R^4是異莰基。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其中 R^6和 R^7是氫。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其中 R^6是氫而 R^7是具有 1 至 20 個碳原子的烴基。

11. 如申請專利範圍第 10 項之共聚物，其中 R^7是具有 1 至 4 個碳原子的烴基。

12. 如申請專利範圍第 11 項之共聚物，其中 R^7是異丙基。

13. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其可藉由 A）、B）和 C）之共聚合反應得到

A）40.0 重量%至 92.0 重量%的一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物，

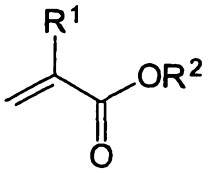
B）4.0 重量%至 30.0 重量%的一或多種式（II）的

乙烯系不飽和酯化合物，

C）4.0 重量%至 30.0 重量%的一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物。

14. 一種耐熱性模塑組成物或鑄型透明板產物，包含

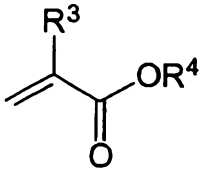
A）一或多種式（I）的乙烯系不飽和酯化合物



(I),

其中 R^1 是氫或甲基，而 R^2 是具有 1 至 8 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，

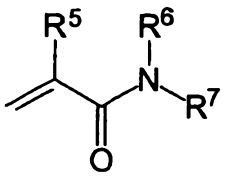
B）一或多種式（II）的乙烯系不飽和酯化合物



(II),

其中 R^3 是氫或甲基，而 R^4 是具有 8 至 30 個碳原子的環狀基團，

C）一或多種式（III）的乙烯系不飽和醯胺化合物



(III),

其中 R^5 是氫或甲基，而 R^6 和 R^7 彼此分別獨立地爲氫或具有 1 至 40 個碳原子的直鏈或支鏈基團。

15. 如申請專利範圍第 14 項之模塑組成物，其重量平均分子量 M_w 爲由 30,000 克 / 莫耳至 250,000 克 / 莫耳。

16. 如申請專利範圍第 14 項之鑄型透明板產物，其重量平均分子量 M_w 爲在 500,000 克／莫耳至 5,000,000 克／莫耳的範圍內。

17. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之共聚物，其重量平均分子量 M_w 爲在 30,000 克／莫耳至 250,000 克／莫耳的範圍內。

18. 一種如申請專利範圍第 17 項之共聚物在用於藉由壓出或射出模塑法製造模件之模塑組成物中之用途。

19. 一種耐熱性模件，其包含如申請專利範圍第 1 項之共聚物。

20. 如申請專利範圍第 19 項之模件，其黏度值根據 ISO 1628-6 測定在 30 毫升／克至 90 毫升／克的範圍內。

21. 如申請專利範圍第 19 或 20 項之模件，其 Vicat 點根據 ISO 306 測定係高於 112℃。

22. 一種如申請專利範圍第 19 項之模件之用途，其係作爲居家設備、通訊設備、嗜好設備或運動設備的零件，或作爲汽車構造、船舶或飛機構造的主體配件或主體配件的零件，或作爲照明體、號誌或標誌、零售商店或化妝品櫃檯、容器、家用裝飾品項或辦公室裝飾品項、傢俱應用、淋浴門和辦公室門的配件，或作爲建築工業的配件，或作爲壁，或作爲窗框、長座椅、燈罩、擴散板、LED 透鏡、LED 主體或 LED 半導體罩，或在太陽能模組中，或在汽車前燈中作爲透鏡、反射器、支架或罩，或感知器罩，和／或用於汽車玻璃。

四、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：第（　　）圖。

（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：無