

公 告 本

申請日期	85.9.25
案 號	85111741
類 別	(02)22/40 (02)33/00

A4
C4

419486

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型	中 文	製造耐熱性樹脂所用之原料，耐熱性樹脂及耐熱性樹脂之製造方法
	英 文 (日 文)	MATERIALS USED FOR PRODUCING HEAT RESISTING RESINS, HEAT RESISTING RESINS AND METHOD FOR PRODUCING HEAT RESISTING RESINS 耐熱性樹脂製造用の原料および耐熱性樹脂、並びに耐熱性樹脂の製造方法
二、發明 人 創 作	姓 名	1. 神 頭 照 幸 2. 上 田 賢 一 3. 藤 岡 和 親 4. 岸 野 和 夫 均 日 本
	國 籍	
	住、居所	1. 日本國兵庫縣姬路市網干區濱田931-11 2. 日本國兵庫縣姬路市網干區濱田931-11 3. 日本國兵庫縣揖保郡太子町太田752-3 4. 日本國兵庫縣姬路市西今宿4丁目4番3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商日本觸媒股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中心區高麗橋4丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	會 田 健 二

419486

(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：1995.9.27 案號：7-249277，☐有 ☒無主張優先權
 日本 1996.7.31 8-202445 ☒有 ☐無主張優先權

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

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係關於製造耐熱性樹脂所用之原料、可利用上述原料製得之耐熱性及外觀良好且著色少的耐熱性樹脂、及上述耐熱性樹脂之製造方法。

背景技術

甲基丙烯酸系樹脂係以甲基丙烯酸甲酯為主成分，其耐侯性及光學性質優良，且其機械性質、熱性質及成形加工性較為均衡，故常被用在汽車零件、電器用品、名牌、招牌、照明用蓋板、裝飾用品、雜貨用品等多種領域，以發揮上述性質。

但是，上述甲基丙烯酸系樹脂之耐熱性不足，在要求高溫下安定性之領域中的使用受到限制，其耐熱性亟待改進。

關於改善甲基丙烯酸系樹脂之方法，已有人提出多種提案，例如使甲基丙烯酸甲酯與N-芳基馬來醯亞胺共聚之方法(日本專利公報特公昭43-9753號)；使甲基丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯及馬來酐之共聚物與甲基丙烯酸甲酯共聚物摻合之方法(日本專利公報特開昭59-122536號)等。

除了改善耐熱性之外，同時提供具有透明性且著色降低之甲基丙烯酸系樹脂之方法中已知者有使甲基丙烯酸甲酯與N-環己基馬來醯亞胺在特定範圍內共聚之方法(日本專利公報特開昭62-156115號、特開昭62-177009號)；使甲基丙烯酸甲酯與N-環己基馬來醯亞胺等共聚，再減少殘留於所製得之共聚物中之原料單體之方法(日本專利公報

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

特開昭62-112612號)等。

根據此等方法將甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯與N-環己基馬來醯亞胺等N-取代馬來醯亞胺共聚所得到的甲基丙烯酸系樹脂的耐熱性、透明性及著色性可得到相當程度的改善，且可得到可用於光學用途且具有透明性之耐熱性樹脂。

但是，在此等耐熱性樹脂中，由於上述N-取代馬來醯亞胺之添加量越高則所得之耐熱性越高，因此若要得到耐熱性優良之耐熱性樹脂，只要增加上述耐熱性樹脂中之N-取代馬來醯亞胺單元即可，但若增加N-取代馬來醯亞胺單元，則所製得之耐熱性樹脂會有容易著色(變黃)之問題。

此種樹脂之著色常見於以N-取代馬來醯亞胺為出發原料之一之N-取代馬來醯亞胺系耐熱性樹脂中。但是，由於某些樹脂製品之用途強烈要求低著色，因此著色降低(在本發明中稱之為「低著色性」)N-取代馬來醯亞胺系耐熱性樹脂之開發為人所冀求。

又，若從上述方法所製得之耐熱性樹脂以模具成形製得成形品，則上述成形品之表面之平滑性不佳，會使透明性等光學性質或外觀惡化。

本案發明人等針對此種平滑性降低之原因進行調查之結果，發現其原因在於在製造N-取代馬來醯亞胺之時所產生之來自原料之非聚合性雜質。

即，此種雜質之融點多在200°C以下，故若用含有上述雜質之耐熱性樹脂進行成形，則上述雜質在模具成形時因

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

加熱而揮發，移動到模具表面上而附著析出，使上述模具表面之平滑性降低，因而使經模具成形而製得之成形品之表面之平滑性惡化，容易產生上述成形品之外觀或透明性低下之缺點。

此外，本案發明人等亦發現，在使N-取代馬來醯亞胺與包含例如甲基丙烯酸爲主成分之單體成分共聚而製造耐熱性樹脂之步驟(例如在溶液聚合之後，在押出機或閃蒸罐(flash tank)等之加熱、減壓條件下去除溶媒等之脫溶媒步驟)中，此等雜質會附著在減壓管線中或是附著在耐熱性樹脂之取出口成爲黏液，因而阻礙了耐熱性樹脂製程的安定性。

此等雜質可爲具有羧基、酸酐基、一級胺基或二級胺基等基團之非自由基聚合性化合物。日本專利公報特開平5-221974號、特開平5-201972號、特開平6-135931號揭示：在貯存所製得之N-取代馬來醯亞胺之時，此等雜質會造成N-取代馬來醯亞胺的經時變色。又，在上述各公報中所揭示之減少此等雜質之方法係在製造步驟中設置水處理等別的純化步驟。

但是，在上述先前公報之方法中，爲了減少雜質，必須另外設置水處理等特別的純化步驟，且視N-取代馬來醯亞胺之種類之不同，有時難以減少雜質，因此無法簡單地避免上述雜質所造成之耐熱性樹脂上之缺點或其製造上之缺點等，爲其問題。

又，當所得到之耐熱性樹脂要求高耐熱性之時，必須加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

入更多量之N-取代馬來醯亞胺單元。但是，在聚合含有大量N-取代馬來醯亞胺之單體混合物之時，聚合中或成形加工時等之加熱時容易著色，難以得到著色少的耐熱性樹脂。

因此，爲了改良含有大量N-取代馬來醯亞胺單元之耐熱性樹脂在加熱時之著色性，有人提出使用磷系化合物或酚系化合物等氧化防止劑之方法。

例如，日本專利公報特開平1-256551號揭示一種甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯系樹脂組合物之製造方法，其在使甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、及馬來醯亞胺化合物所構成之單體成分聚合所得到之甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯系樹脂中，爲了提高其熱安定性，加入硫醚系有機硫安定劑及磷化物，再視需要加入雙酚系氧化防止劑。

又，日本專利公報特開昭63-304045號揭示一種耐熱分解性經改良之甲基丙烯酸系樹脂組合物之製造方法，其係在使甲基丙烯酸甲酯與馬來醯亞胺化合物共聚所製得之甲基丙烯酸系聚合物中加入有機磷系化合物。再者，在上述公報之上述方法中，亦揭示了在甲基丙烯酸系聚合物中加入有機硫系化合物之方法及在聚合時加入有機硫系化合物做爲鏈移動劑之方法。

再者，日本專利公報特開平6-116331號揭示一種透明耐熱性樹脂之製造方法，其係在包含N-取代馬來醯亞胺單體混合物中爲了降低加熱黃變而加入磷系化合物，並使所得到之組合物聚合而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

如此，上述各公報揭示：爲了改良熱安定性或著色性等，使用磷系化合物或酚系化合物等氧化防止劑。

但是，在上述日本專利公報特開平1-256551號或特開昭63-304045號所揭示之方法中，由於在聚合時未添加氧化防止劑，而在聚合結束後始全量添加之，因此對於聚合時所產生的著色源的效果有時無法充分發揮，爲其問題。

又，在上述日本專利公報特開平6-116331號所揭示之方法中，由於係在單體混合物中全量添加氧化防止劑而進行鑄模聚合(cast polymerization)，故單體混合物的聚合受到氧化防止劑的阻礙，有時各單體轉化成聚合物的轉化率變低。因此，在上述各公報的方法中，會有耐熱性樹脂之製造效率降低或反而耐熱性樹脂容易著色等問題。

再者，在日本專利公報特開昭63-304045號所揭示之方法中，即使在聚合時添加有機硫系化合物做爲做爲鏈移動劑，亦會產生聚合時之著色降低效果不足的問題。

又，關於使包含N-取代馬來醯亞胺單元之耐熱性樹脂在聚合時或成形加工時降低著色之方法，有人提出用碳原子數1~4之醇來洗淨懸浮聚合法所製得之聚合物球而減少殘留之馬來醯亞胺之方法(日本專利公報特開昭61-252211號)、使用特定之起始劑進行聚合之方法(日本專利公報特開昭63-304013號)、在單體混合物中加入苺基醇或取代苺基醇而進行鑄模聚合之方法(日本專利公報特開平5-310853號)等方法。

但是，此等先前之方法具有製造步驟增加或無法得到充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

分的著色降低效果等問題。又，日本專利公報特開平5-310853號公報所揭示之方法為鑄模聚合法，由於沒有去除醇類，故若用大量的醇類，則樹脂中殘留的醇類可能會造成耐熱性降低、加熱時易發泡、外觀惡化等缺點。因此，在上述公報之方法中，只對總單體添加1重量%以下(例如0.5重量%)之少量醇，結果產生無法得到充分的著色降低效果的問題。

又，關於使包含N-取代馬來醯亞胺單元之耐熱性樹脂在聚合時或成形加工時降低著色之方法，日本專利公報特開昭62-234063揭示一種N-環己基馬來醯亞胺的熱安定方法，其係在N-環己基馬來醯亞胺中添加馬來胺酸等。在上述方法中，使如上熱安定化後之N-環己基馬來醯亞胺與氯乙稀懸浮共聚所製得之共聚物之著色會減輕。

但是，在上述先前之方法中，由於係使添加了馬來胺酸之N-環己基馬來醯亞胺進行共聚，故具有自由基聚合性之馬來胺酸會與N-環己基馬來醯亞胺等單體進行自由基聚合反應，會造成所製得之耐熱性樹脂之透明性或耐熱性降低，成為問題。

本發明之目的即在於提供一種製造耐熱性樹脂所用之原料，其可用於製得低著色性樹脂，特別是透明性等外觀及耐熱性優良、且低著色性之N-取代馬來醯亞胺系耐熱性樹脂。

又，本發明之另一目的在於提供一種N-取代馬來醯亞胺系耐熱性樹脂及其製造方法，其係由上述原料所製得者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

特別是透明性等外觀及耐熱性優良，且具低著色性。

本發明之又另一目的在於提供一種耐熱性樹脂之製造方法，其可安定而且簡便地製造透明性及耐熱性優良、且著色少之耐熱性樹脂。

發明之揭示

本案發明人針對N-環己基馬來醯亞胺系耐熱性樹脂之著色進行檢討之後，發現存在於出發原料之N-環己基馬來醯亞胺中之雜質：環己基胺基琥珀酸酐為導致著色之物質，並根據該發現而完成本發明。

即，本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料之特徵為：以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，且環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%(相對於N-環己基馬來醯亞胺)。

又，本發明之耐熱性樹脂之特徵為：係使上述原料及可與之共聚之至少1種單體進行共聚而得者，上述耐熱性樹脂之黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下、較佳為2以下。

以下茲詳細說明如上述之本發明。

本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料係以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，且環己基胺基琥珀酸酐之含量係調整為0.001~1重量%(相對於N-環己基馬來醯亞胺)、較佳為0.001~0.5重量%。

本發明之耐熱性樹脂係使上述原料及可與之共聚之至少1種單體進行共聚而得者，上述耐熱性樹脂之黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下、較佳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

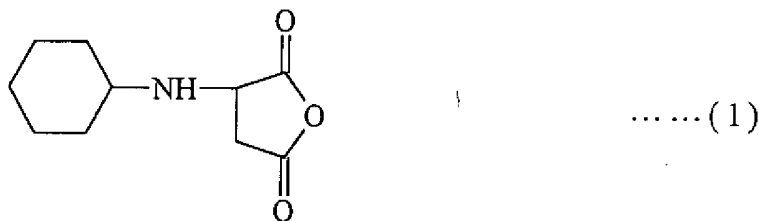
線

五、發明說明(8)

為2以下。

N-環己基馬來醯亞胺為已知之物質，其製造方法亦為已知。具體而言，例如可使馬來酸酐與環己胺反應，再使所製得N-環己基馬來醯胺酸開環而容易地製得。

但是，目前為止未知者為：如此製得之N-環己基馬來醯亞胺中含有環己基胺基琥珀酸酐之雜質，且本案發明人等首先發現此一環己基胺基琥珀酸酐為造成N-環己基馬來醯亞胺系耐熱性樹脂著色之物質。此一環己基胺基琥珀酸酐之具有式(1)之構造式，且被認為係在N-環己基馬來醯亞胺之製造過程中產生者。



若環己基胺基琥珀酸酐之含量超過1重量%，則所製得之N-環己基馬來醯亞胺系耐熱性樹脂會著色(參比較例1、2)。另外，即使使環己基胺基琥珀酸酐之含量低於0.001重量%，亦無法成比例地使著色降低，若考慮到為了去除環己基胺基琥珀酸酐而進行之蒸餾等操作之成本，則只要將環己基胺基琥珀酸酐之含量最低降到0.001重量%即已足夠。

環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%之原料可將以反應結束後之粗製N-環己基馬來醯亞胺為主成分之原料進行蒸餾，再用丙酮等溶媒進行再結晶等方法或是重覆

五、發明說明(9)

該等操作而輕易地製得。

本發明中之環己基胺基琥珀酸酐之含量係以如下之方法測定者。

環己基胺基琥珀酸酐含量

依照後述實施例中所揭示之方法用島津製作所製之高速層析儀(LC-10A)測定。

又，本發明中所稱之耐熱性樹脂係指用上述原料製得、以下述方法測得之玻璃轉移溫度在120°C以上、且以下述方法測得之黃色度(YI)為2以下、或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下、較佳為2以下、更佳為1以下者。

玻璃轉移溫度之測定

依照JIS-K-7121，用差示掃描熱量測定器(理學電器股份有限公司製，商品名：DCS-8230)，在氮氣氣氛下，以 α -氧化鋁為參考，從室溫以10°C/分鐘之昇溫速度加熱到220°C，再從DSC(Differential Scanning Colorimetry)曲線以中點法算出所製得之共聚物之玻璃轉移溫度。

黃色度(YI、YIsol.)

依照下述實施例1所揭示的鑄模聚合法得到本發明之耐熱性樹脂所構成之厚3.0mm之聚合物板，又依照下述實施例3所揭示的方法得到本發明之耐熱性樹脂所構成之厚3.0mm之共聚物成形品，用色差計(日本電色工業製Σ80)依照JIS-K-7103測定其黃色度(YI)。

又，依照下述實施例3所揭示的方法製得本發明之耐熱性樹脂所構成之共聚物顆粒之15重量%四氯化碳溶液，對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

該四氯化碳溶液，在厚10mm之玻璃格(glass cell)中，依照JIS-K-7103，用透過光分別測定其三刺激值，再從該等三刺激值測得在溶液中之黃色度(YIsol.)。

可與以製造本發明之低著色性耐熱樹脂所用之N-環己基馬來醯亞胺為主成分之原料進行共聚之單體可為甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯；丙烯酸甲酯等丙烯酸酯；苯乙烯及 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯系化合物等。其中，甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等由於其可製得反應性及耐熱性優良之樹脂，故為較佳者。

上述甲基丙烯酸酯較佳為具有碳原子數1~18之烷基、環己基、及苄基中之任一者之甲基丙烯酸酯。上述甲基丙烯酸酯具體而言可為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸環戊酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-苯氧乙酯、甲基丙烯酸3-苯基丙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯等。其中，甲基丙烯酸甲酯為特佳者。此等甲基丙烯酸酯可只用一種亦可適當地混合二種以上使用。

本發明之低著色性耐熱性樹脂之一為上述原料及上述可共聚單之二元共聚物，其代表例為上述原料-甲基丙烯酸甲酯共聚物、上述原料-甲基丙烯酸環己酯共聚物、上述原料-甲基丙烯酸異冰片酯共聚物等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(11)

此等二元共聚物之聚合方法並不特別受限，可依照先前習知之方法進行。例如，使上述原料與甲基丙烯酸甲酯共聚之時，可使上述原料5~50重量單位與甲基丙烯酸甲酯95~50重量單位(合計100重量單位)以一般之方法用下述之自由基聚合起始劑進行自由基聚合即可。

本發明之其他低著色性耐熱性樹脂可為使上述原料、甲基丙烯酸酯(特別是甲基丙烯酸甲酯)及上述可共聚單體中選出之至少一種單體進行共聚而得之三元或多元共聚物。

其代表例有上述原料-甲基丙烯酸甲酯- α -甲基苯乙烯共聚物、上述原料-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、上述原料-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯共聚物等。

此等三元或多元共聚物之聚合法與上述二元共聚物同樣地，並不特別受限，可依照先前習知之方法進行。例如，在上述原料-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物之情形下，可使上述原料5~50重量單位及甲基丙烯酸甲酯95~50重量單位與相對於其合計100重量單位為30重量單位以下之苯乙烯以一般之方法用下述之自由基聚合起始劑進行自由基聚合即可。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：使在溶液中之黃色度為1.0以上之馬來醯亞胺系聚合性單體及可與上述馬來醯亞胺系聚合性單體共聚之聚合性單體進行共聚。

上述馬來醯亞胺系聚合性單體可為N-環己基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

醯亞胺、N-異丙基馬來醯亞胺、N-三級丁基馬來醯亞胺、N-三溴苯基馬來醯亞胺、N-月桂基馬來醯亞胺、N-苄基馬來醯亞胺等。

從所製得之耐熱性樹脂之透明性、低著色性、耐熱性等工業價值的觀點來看，如上例示之馬來醯亞胺系聚合性單體中，以N-苄基馬來醯亞胺及N-環己基馬來醯亞胺為較佳者，N-環己基馬來醯亞胺為更佳者。

又，若以N-三溴苯基馬來醯亞胺做為馬來醯亞胺系聚合性單體使用，則除了透明性及耐熱性之外，另可使所製得之耐熱性樹脂具有難燃性。如上例示之馬來醯亞胺系聚合性單體可只用一種，亦可適當地混合二種以上使用。

又，從賦與透明性之觀點來看，可與上述馬來醯亞胺系聚合性單體共聚之聚合性單體可為包含甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯做為主成分者。

根據上述方法，大量添加馬來醯亞胺系聚合性單體可改善所製得之耐熱性樹脂之耐熱性，而且即使如大量地添加馬來醯亞胺系聚合性單體，只要使用在溶液中之黃色度在1.0以下之馬來醯亞胺系聚合性單體，即可抑制著色，而可安定地製造出透明性優良(在溶液中之黃色度在4以下)且低著色性之耐熱性樹脂。

又，本案發明人等針對包含馬來醯亞胺系聚合性單體(a)做為聚合性單體之單體成分所製得之耐熱性樹脂及其製造方法致力進行研究之後，發現只要減少上述馬來醯亞胺系聚合性單體(a)所包含之做為副產物之低融點非自由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)

基聚合性化合物(b)即可。因此，使用與上述非自由基聚合性化合物(b)反應之化合物(c)，使上述非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)互相反應，並控制之以使揮發性低於上述非自由基聚合性化合物(b)之化合物(d)包含於所製得之耐熱性樹脂中。藉此，本案發明人等發現一種耐熱性樹脂及其簡便之製造方法，其藉上述控制，得以實現優良之透明性及耐熱性，且成形時所製得之成形品之外觀或透明性之劣化少，乃完成本發明。

即，上述耐熱性樹脂之特徵為：其係具有非自由基聚合性化合物(b)及馬來醯亞胺系聚合性單體(a)之單體成分聚合而得者，其包含化合物(d)，該化合物(d)係藉上述非自由基聚合性化合物(b)及與上述非自由基聚合性化合物(b)反應之化合物(c)，而使其揮發性較上述非自由基聚合性化合物(b)為低。

本發明之耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：在使包含馬來醯亞胺系聚合性單體(a)及具有官能基之非自由基聚合性化合物(b)之單體成分聚合之時，使用具有可與上述官能基反應之反應性基之化合物(c)，以減少上述非自由基聚合性化合物(b)。

上述反應性基較佳為選自異氰酸基、環氧基、羥基及胺基所構成之群中之至少一種。上述非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應得到的化合物(d)之融點較佳在200℃以上。上述非自由基聚合性化合物(b)亦可為製造馬來醯亞胺系聚合性單體(a)時之副產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

又，可在單體成分中添加化合物(c)並使上述化合物(c)與非自由基聚合性化合物(b)反應之後，使上述單體成分聚合，亦可在使上述單體成分聚合之後，添加化合物(c)，再使上述化合物(c)與非自由基聚合性化合物(b)反應。

在上述內容及方法之下，可用馬來醯亞胺系聚合性單體(a)使所製得之耐熱性樹脂具有優良之耐熱性。

此外，在上述內容及方法之下，可藉著使包含於馬來醯亞胺系聚合性單體(a)中之非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應，而減少例如融點不到200°C的低融點非自由基聚合性化合物(b)的含量，而得到一種耐熱性樹脂，其具有200°C以上之高融點，且包含揮發性低於上述非自由基聚合性化合物(b)之化合物(d)。藉此，在上述內容及方法之下，由於可減少所製得之耐熱性樹脂中之非自由基聚合性化合物(b)，因此可用例如在聚合之時添加化合物(c)等簡便的步驟，即可抑制上述耐熱性樹脂所製得之成形品因非自由基聚合性化合物(b)所造成之外觀或透明性上的惡化。

本發明之另一耐熱性樹脂係使具有非自由基聚合性化合物(b)及馬來醯亞胺系聚合性單體(a)之單體成分聚合而得者，其包含化合物(d)，該化合物(d)係藉上述非自由基聚合性化合物(b)及與上述非自由基聚合性化合物(b)反應之化合物(c)，而使其揮發性較上述非自由基聚合性化合物(b)為低。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法係在使包含馬來醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

亞胺系聚合性單體(a)及具有官能基之非自由基聚合性化合物(b)之單體成分聚合之時，使用具有可與上述官能基反應之反應性基之化合物(c)，而減少上述非自由基聚合性化合物(b)。

非自由基聚合性化合物(b)可為具有選自羧基、酸酐基、第1胺基及第2胺基之官能基之群之至少一種官能基、非聚合性、且融點為例如100℃到200℃之非自由基聚合性化合物(b)。

此等非自由基聚合性化合物(b)在製造耐熱性樹脂中脫溶媒時或在耐熱性樹脂之成形加工時會揮發，附著析出在排氣口或模具表面上，使耐熱性樹脂之製造不安定，或是使該耐熱性樹脂所製得之成形品之表面之平滑性降低，而造成上述成形品之外觀惡化等缺點。

此等非自由基聚合性化合物(b)為製造馬來醯亞胺系聚合性單體(a)時所產生或衍生之雜質，例如以N-環己基馬來醯亞胺做為馬來醯亞胺系聚合性單體(a)使用之時之上述N-環己基胺基琥珀酸酐(以下稱CASA)，或是蒸餾純化馬來醯亞胺系聚合性單體(a)時所衍生之第1胺類，在工業用馬來醯亞胺系聚合性單體(a)中，通常含有0.001~2重量%。

與上述非自由基聚合性化合物(b)反應之化合物(c)具有選自異氰酸基、環氧基、羥基及胺基所構成之群中之至少一種反應基，其只要是可藉加熱處理或是在單體成分聚合之時與非自由基聚合性化合物(b)反應，使上述非自由基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

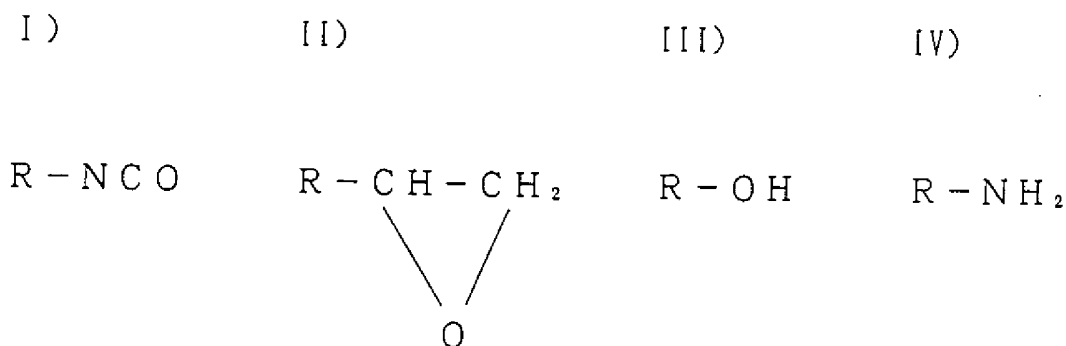
線

五、發明說明 (6)

聚合性化合物(b)高分子量化，而抑制上述非自由基聚合性化合物(b)之揮發所造成之問題者即可，並不特別受限。

非自由基聚合性化合物(b)之官能基與化合物(c)之反應性基之組合中，當官能基為羧基或酸酐基之時，反應性基較佳為環氧基、羥基或胺基，且當官能基為胺基之時，反應性基較佳為異氰酸基或環氧基。

更具體言之，上述化合物(c)可為下述化學式所示之具有I)異氰酸基、II)環氧基、III)羥基、IV)胺基中之至少一種反應基之化合物。



(其中R為碳原子數5~30之烷基、苯基、取代苯基、苄基、或聚乙二醇鏈)。

非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應之後所得到之化合物(d)較佳為融點在200°C以上者，或是在所製得之耐熱性樹脂之脫溶媒步驟成形時之設定溫度(通常在250~

五、發明說明 (17)

300°C之範圍內)下之揮發量在50重量%以下、較佳20重量%以下者。加熱時之揮發量可用熱重量分析測定其重量減少率而算出。

因此，藉著添加化合物(c)，即可防止容易揮發且不易從馬來醯亞胺系聚合性單體(a)去除之非自由基聚合性化合物(b)所造成之、耐熱性樹脂在模具成形時在成形品表面上之平滑性不佳之問題，可避免上述成形品中之表面平滑性、透明性等光學性質或外觀之惡化。

又，在製造耐熱性樹脂之脫溶媒步驟中，上述非自由基聚合性化合物(b)附著在減壓管線或是在附著在樹脂取出口上成為黏液而造成之耐熱性樹脂製造上之不安定性可在本發明中迴避，而省去從馬來醯亞胺系聚合性單體(a)中純化去除非自由基聚合性化合物(b)之麻煩。

此等非自由基聚合性化合物(b)及化合物(d)可以四氫呋喃(THF)為溶離液用GPC管柱分離，再濃縮、乾燥而去除之而獲得。用如此製得之非自由基聚合性化合物(b)及化合物(d)，測定非自由基聚合性化合物(b)及化合物(b)之融點及重量減少率。

上述化合物(c)之添加時機可為下述方法之任一者：1)聚合前，使之混合到馬來醯亞胺系聚合性單體(a)、溶媒及單體成分中，藉加熱處理使非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應，而使混合液聚合；2)在聚合時添加，加熱進行聚合，並使非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應，同時進行聚合反應；3)聚合之後，添加化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

(c)並加熱之，使之與非自由基聚合性化合物(b)反應。

加熱處理之溫度只要是非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應之溫度即可，並不特別受限，但若考慮到所用溶媒之蒸氣壓、非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)之反應效率，通常較佳在60~150°C之溫度範圍內。

上述單體成分可為由包含非自由基聚合性化合物(b)之馬來醯亞胺系聚合性單體(a)10~60重量%、較佳15~50重量%及可共聚之其他單體之一種或二種以上之混合物90~40重量%、較佳85~50重量%所構成。

可共聚之其他單體若以甲基丙烯酸酯為主成分，則可穩定地製得具有優良之光學性質及成形性且同時具有高耐熱性之耐熱性樹脂。

又，在本說明書中，重量%之表示意味添加單體成分之時其添加量之合計恆為100重量%，例如，若添加15重量%之馬來醯亞胺系聚合性單體(a)，則意味甲基丙烯酸酯必為85重量%。

本發明之又一耐熱性樹脂之製造方法係使可自由基聚合之單體成分聚合者，其特徵為使氧化防止劑之一部分在單體成分之聚合中共存，其餘之氧化防止劑則在單體成分聚合結束之後始添加。

在上述方法之下，使氧化防止劑之一部分於聚合中共存，將不會阻礙聚合，並可抑制聚合時著色成分之產生。又，由於其餘之氧化防止劑係在聚合結束後始添加，故可充分地降低聚合後加熱時(例如脫溶媒步驟或成形時)之著色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

。結果，可高效率地製造著色降低的耐熱性樹脂。

又，本發明之其他耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：上述氧化防止劑係由酚系氧化防止劑及磷系氧化防止劑所構成之群中選出之至少一種。在上述方法之下，可進一步抑制所製得之耐熱性樹脂之著色。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法之進一步之特徵為：上述氧化防止劑為受阻(hindered)酚系氧化防止劑。在上述方法之下，可進一步抑制所製得之耐熱性樹脂之著色。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法之進一步之特徵為：相對於上述單體成分100重量單位，所用之氧化防止劑之合計量為0.0001~1重量單位，聚合中共存之氧化防止劑之量與聚合結束後所添加之氧化防止劑之量之重量比為1/99~99/1。

在上述方法之下，可確實地迴避聚合之阻礙，且可更確實地抑制所製得之耐熱性樹脂之著色。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法之進一步之特徵為：上述可自由基聚合之單體成分包含馬來醯亞胺系聚合性單體。在上述方法之下，可得到耐熱性優異之耐熱性樹脂。

本發明之另一耐熱性樹脂之製造方法之進一步之特徵為：上述可自由基聚合之單體成分包含甲基丙烯酸酯。在上述方法之下，可得到透明性優異之耐熱性樹脂。

本發明之製造方法係使用氧化防止劑來降低耐熱性樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

之著色，使上述氧化防止劑之一部分共存於單體成分之聚合中，其餘之氧化防止劑則在單體成分之聚合結束之後始添加。

上述單體成分之聚合中共存之氧化防止劑只要是不會阻礙聚合反應且可抑制聚合中之著色成分之產生者即可，可用選自苯系氧化防止劑及磷系氧化防止劑所構成之群中之至少一種。其中，較佳至少使用苯系氧化防止劑。

上述苯系氧化防止劑中，可在空間上防止其他分子接近其羥基之受阻酚系氧化防止劑為特佳者。上受阻酚系氧化防止劑可為例如2,4-雙(n-辛基硫)-6-(4-羥基-3,5-二-三級丁基苯胺基)-1,3,5-三偶氮、2,2'-硫基雙-(4-甲基-6-三級丁基酚)、三乙二醇-雙-[3-(3-三級丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八烷-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、2,2-硫基二乙烯雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)-異氰酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)苯、N,N'-六亞甲雙(3,5-二-三級丁基-4-羥基-氮化肉桂酸鹽胺)、3,5-二-三級丁基-4-羥基-苯基磷酸酯-二乙酯等。可用其中之1種或2種以上。此等化合物中，季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]之使用為特佳者。

上述酚系氧化防止劑可單獨使用，但若與磷系氧化防止

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

劑併用，則可進一步降低耐熱性樹脂之著色。上述磷系氧化防止劑可為三壬基苯基磷化物、三苯基磷化物、三月桂基三硫基磷化物、三-十八烷基磷化物、二異癸基季戊四醇二磷化物、二硬脂醯季戊四醇二磷化物、1,3,5-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)-S-三偶氮-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、三(2,4-二-三級丁基苯基)-磷化物、二壬基苯基季戊四醇二磷化物、二(2,4-二-三級丁基苯基)季戊四醇二磷化物、二(2,4-二-三級丁基苯基)-季戊四醇二磷化物、四苯基二丙二醇二磷化物、4,4'-異亞丁基雙-(3-甲基-6-三級丁基苯基-二-十三烷基磷化物)、4,4'-異亞丙基二苯基四-十二烷基磷化物、1,1,3-三[(2-甲基-4-二-十三烷基磷化物-5-三級丁基)苯基]丁烷、四苯基十四烷基季戊四醇四磷化物、聚(二丙二醇)苯基磷化物、雙苯酚A季戊四醇磷化物、氮化雙酚A磷化物樹脂、9,10-二羥基-9-喙-10-磷菲-10-氧化物、10-十分之一氧-9,10-二氮-9-喙-10-磷菲、四(2,4-二-三級丁基苯基)-4,4'-二聯苯磷化物、o-環己基苯基磷化物、三(2,4-二-三級丁基苯基)磷化物等，可使用其中1種或2種以上。

單體成分之聚合中所共存之氧化防止劑之量相對於單體成分100重量單位較佳為0.0001~0.05重量單位、更佳為0.001~0.02重量單位。單體成分之聚合中共存之氧化防止劑之量若超過0.05重量單位，則聚合會受到阻礙，轉化率會降低，為不佳者。又，單體成分之聚合中共存之氧化防止劑之量若不到0.0001重量單位，則可能無法充分抑制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (22)

聚合中之著色成分之產生。

又，使氧化防止劑在單體成分之聚合中共存之方法可為在單體成分之聚合開始前即添加氧化防止劑之方法，但並不特別受限。例如，亦可在單體成分之聚合開始之後，始在聚合之中逐次添加氧化防止劑。

另外，在單體成分聚合結束之後始添加之氧化防止劑只要是可抑制聚合結束後之脫溶媒步驟中或成型時等加熱時著色成分產生者即可，可用選自酚系氧化防止劑及磷系氧化防止劑所構成之群之至少1種，較佳為至少使用酚系氧化防止劑。

上述酚系氧化防止劑特佳為上述之受阻酚系氧化防止劑。上述酚系氧化防止劑可單獨使用，但若與上磷系氧化防止劑併用，則可進一步降低耐熱性樹脂之著色。又，單體成分聚合結束後始添加之氧化防止劑可單體成分聚合中共存之氧化防止劑相同或相異。

單體成分聚合結束後所添加之氧化防止劑之量相對於單體成分100重量單位較佳為0.01~1.0重量單位、更佳為0.02~0.5重量單位。單體成分聚合結束後始添加之氧化防止劑之量若不到0.01重量單位，則可能無法充分抑制聚合結束後加熱時之著色。又，單體成分聚合結束後始添加之氧化防止劑之量即使超過1.0重量單位，亦無法得到與其增加量成比例的著色降低效果，故效率不佳。

又，相對於單體成分100重量單位，所用之氧化防止劑之合計量(聚合中共存之氧化防止劑之量與聚合結束後始

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (23)

添加之氧化防止劑之量之合計)爲0.01~1重量單位，聚合中共存之氧化防止劑之量對聚合結束後始添加之氧化防止劑之量之重量比較佳爲1/99~99/1。藉此，除了可防止氧化防止劑阻礙聚合反應，進而提高轉化率，更可充分地抑制聚合中之著色成分之產生及聚合結束後加熱時之著色二者。

所用之氧化防止劑之合計量若不到0.01重量單位，則可能無法充分抑制聚合結束後加熱時之著色。在單體成分聚合結束後即使添加1.0重量單位以上，亦無法得到與其增加量成比例的著色降低效果，故效率不佳。

又，單體成分聚合結束後添加氧化防止劑之方法較佳爲在處理單體成分聚合結束後所得到之聚合液之前之階段中，例如在溶液聚合之情形下於脫溶媒步驟之前添加氧化防止劑。

上述可自由基聚合之單體成分只要是其聚合時或聚合後之加熱時之著色可被醇類防止者即可，但包含上述馬來醯亞胺系聚合性單體之單體成分由於可得到耐熱性優良之耐熱性樹脂，故爲特佳者。又，爲了提高所製得之耐熱性樹脂之透明性，上述單體成分較佳含有上述甲基丙烯酸酯。

包含上述馬來醯亞胺系聚合性單體之單體成分可爲完全由馬來醯亞胺系聚合性單體所構成者，亦可爲馬來醯亞胺系聚合性單體與可共聚聚合性單體之混合物(以下稱單體混合物)。

上述馬來醯亞胺系聚合性單體可用上述者，從所得到的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (24)

耐熱性樹脂的透明性、低著色性、耐熱性等工業價值之觀點來看，N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺為較佳者，N-環己基馬來醯亞胺為更佳者。又，若使用N-三溴苯基馬來醯亞胺，則除了透明性及耐熱性之外，另可使所製得之耐熱性樹脂具有難燃性。如上例示之馬來醯亞胺系聚合性單體可只用一種，亦可適當地混合二種以上使用。

上述可共聚之聚合性單體(以下稱共聚性單體)只要是可與馬來醯亞胺系聚合性單體共聚之具有不飽和鍵之化合物即可，可為上述之甲基丙烯酸酯或是同時可與馬來醯亞胺系聚合性單體及甲基丙烯酸酯二者共聚之上述其他單體，可用其中1種或2種以上。

為了得到透明性高的耐熱性樹脂，共聚性單體可用甲基丙烯酸酯，若併用甲基丙烯酸酯及芳香族乙烯或丙烯酸酯則更佳。又，共聚性單體較佳為以甲基丙烯酸酯為主成分者。

上述單體成分(馬來醯亞胺系聚合性單體或單體混合物)中之馬來醯亞胺系聚合性單體之比例為10~60重量%、較佳為15~50重量%。若馬來醯亞胺系聚合性單體之比例不到10重量%，則可能耐熱性樹脂之耐熱性會降低。又，馬來醯亞胺系聚合性單體之比例若超過60重量%，則其他單體成分之共聚性單體之比例必然不到40重量%，所得到的耐熱性樹脂的透明性等物性有惡化之虞。

使上述單體成分聚合之方法只要是使用溶媒之聚合法即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (25)

可，可用溶液聚合、整體聚合、懸浮-整體聚合等，但其中之溶液聚合由於容易控制耐熱性樹脂之組成及分子量，故為特佳者。

其次，茲進一步詳細說明上述耐熱性樹脂製造上所用之單體混合物。

上述單體混合物較佳為由馬來醯亞胺系聚合性單體10~60重量%、較佳15~50重量%；甲基丙烯酸酯90~40重量%、較佳85~50重量%；及視需要添加之可與馬來醯亞胺系聚合性單體及甲基丙烯酸酯共聚之其他單體0~20重量%所構成者。在此等添加量下，可安定地製得可維持優良之光學性質及成形性並同時具有高耐熱性之耐熱性樹脂。

又，在本說明書中，重量%之表示意味添加單體混合物之時其添加量之合計恆為100重量%，例如，若添加15重量%之馬來醯亞胺系聚合性單體，則意味甲基丙烯酸酯必為85重量%。

單體混合物中之甲基丙烯酸甲酯之比例較佳為40~90重量%。甲基丙烯酸酯之比例若不到40重量%，則甲基丙烯酸系樹脂所具有的以透明性等為代表的優良特性有在所製得之耐熱性樹脂中亦降低之虞。又，若甲基丙烯酸甲酯之比例超過90重量%，則馬來醯亞胺系聚合性單體之比例必然不到10重量%，所製得之耐熱性樹脂之耐熱性有降低之虞。

上述單體混合物可視需要包含其他單體。上述其他單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

只要是可與馬來醯亞胺系聚合性單體及甲基丙烯酸酯共聚之化合物即可。上述其他單體具體而言可為芳香族乙烯類；不飽和腈類；丙烯酸酯類；烯烴類；二烯類；乙烯醚類；乙烯酯類；氟化乙烯類；丙酸烯丙酯等飽和脂肪酸單羧酸烯丙酯類或甲基烯丙酯類；多價(甲基)丙烯酸酯類；多價烯丙酯類；縮水甘油化合物；不飽和羧酸類等。如上例示之化合物中，芳香族乙烯類為特佳者。

上述芳香族乙烯類可為苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、異丙烯基苯乙烯、乙烯甲苯、氟化苯乙烯等。其中，苯乙烯為特佳者。

上述不飽和腈類可為丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、苯基丙烯腈等。上述丙烯酸酯類較佳為具有選自碳原子數1~18之烷基、環己基、及苄基所構成之群之至少一種之丙烯酸酯。

上述丙烯酸酯具體而言可為丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸2-羥基乙酯等。

上述烯烴類可為乙烯、丙烯、異丁烯、二異丁烯等。上述二烯類可為丁二烯、異戊間二烯等。上述乙烯醚類可為甲基乙烯醚、丁基乙烯醚等。上述乙烯酯類可為醋酸乙烯、丙酸乙烯等。上述氟化乙烯類可為氟化亞乙烯。

上述多價(甲基)丙烯酸酯可為乙二醇二(甲基)丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(·27)

、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、二烯丙基酞酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、雙酚A之氧化乙烯或氧化丙烯加成物之二(甲基)丙烯酸酯、鹵化雙酚A之氧化乙烯或氧化丙烯加成物之二(甲基)丙烯酸酯、異氰酸酯之氧化乙烯或氧化丙烯加成物之二或三(甲基)丙烯酸酯等。

上述多價烯丙酯類可為三烯丙基異氰酸酯等。上述縮水甘油化合物可為縮水甘油(甲基)丙烯酸酯、烯丙基縮水甘油醚等。上述不飽和羧酸類可為丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸、或此等之半酯化物或酐。如上做為其他單體而例示之化合物可只用1種，亦可適當地混合使用2種以上。

單體混合物中之其他單體之比例較佳為0~20重量%。又，單體混合物中之芳香族乙烯類之比例較佳不到15重量%。若單體混合物中之其他單體之比例超過20重量%，或是單體混合物中之芳香族乙烯類之比例在15重量%以上，則所製得之耐熱性樹脂之透明性或耐熱性及耐候性有降低之虞。

本發明之又另一耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：使上述單體混合物用含有醇之溶媒聚合之後，在加熱減壓下使包含醇之揮發成分蒸餾去除而分離之。

在上述方法下，藉著大量使用醇類，可充分地防止聚合中或聚合後加熱時之著色，可得到著色少的耐熱性樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

而且，即使大量使用醇類，由於在加熱減壓下使包含醇之揮發成分蒸餾去除而分離之，而令用過之醇不殘留在樹脂中，因此可得到沒有上述醇造成之耐熱性降低或外觀不良等問題之成型品。又，由於分離出包含醇之揮發成分，故若回收醇而再利用，則可提高製造效率。

又，本發明之耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：使上述單體混合物用溶媒聚合之後，添加醇類，其次在加熱減壓下使包含醇之揮發成分蒸餾去除而分離之。

在上述方法下，藉著大量使用醇類，可充分地防止聚合後加熱時(例如脫溶媒步驟或成型時)之著色，可得到著色少的耐熱性樹脂。而且，即使大量使用醇類，由於係在聚合結束後及脫溶媒之前添加醇類，並在加熱減壓下使包含醇之揮發成分蒸餾去除而分離之，而令用過之醇不殘留在樹脂中，因此不會有上述醇造成之聚合阻礙、分子量降低等問題，可得到機械強度等物性優良之耐熱性樹脂。

上述所用之醇可為一般式(2)所示者：



(R為碳原子數5到30的直鏈或分枝烷基、烯基、環烷基、苯基、取代苯基、苄基、2-苯基乙基、或肉桂基。)

上述醇類可為例如n-戊醇、n-己醇、n-辛醇、n-十二醇等脂肪族醇；環戊醇、環己醇等環烷醇；苄基醇；2-苯基乙醇；桂皮醇等。上述醇類可只使用1種或是適當地混合2種以上使用。

在進行溶液聚合後之脫溶媒步驟中，由於係將醇類做為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

揮發成分蒸餾去除，故適當之醇類沸點被脫溶媒步驟之溫度與減壓度左右，但一般而言，當所製得之耐熱性樹脂之馬來醯亞胺系聚合性單體單元之含量為10重量%到60重量%之時，較佳為80~300°C、更佳為120~260°C。若在此範圍內，則聚合結束後，可在加熱減壓下簡單地將醇類做為揮發成分蒸餾去除。

上述醇之添加量相對於單體混合物100重量單位較佳在0.1重量單位~20重量單位之範圍內，更佳在1重量單位~5重量單位之範圍內。若醇之添加量低於此範圍，則無法得到充分的著色降低效果。又，若醇之添加超過此範圍，則會對聚合反應或所得到的聚合物的溶解性造成影響，例如，有時聚合物會析出而無法充分地攪拌，故為不佳者。

添加醇類之方法可為在聚合前或聚合中添加醇類，並以醇類做為溶媒之至少一部分使用的方法，亦可為聚合後進行脫溶媒之前添加醇類之方法。此等方法中，在聚合後進行脫溶媒之前添加醇類之方法由於可得到充分的著色降低效果，且聚合中不會因為聚合阻礙或鏈移動而造成分子量降低等不良影響，故為較佳者。

聚合前或聚合中添加醇類之時，亦可只用醇類做為溶媒進行聚合，但較佳為與其他溶媒混合使用。

與醇類混合之溶媒用一般常用之有機溶媒即可，例如甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、甲基異丁酮、丁基溶纖劑(butyl cellosolve)、N,N'-二甲基甲醛、2-甲基吡咯烷酮、甲乙酮等有機溶媒。其中，在聚合後之脫溶媒步驟中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

可做為揮發性成分蒸餾去除、且可使醇類之蒸餾去除變容易的有機溶媒為較佳者，例如，甲苯為較佳者。又，即使在聚合後脫溶媒之前添加醇類，亦可將上述有機溶媒做為聚合時之溶媒使用。又，上述溶媒之使用量並不特別受限。

包含所添加之醇類之揮發成分可在聚合後之脫溶媒步驟中在減壓下加熱以蒸餾去除而分離之。關於脫溶媒步驟之溫度或減壓度等條件，只要考慮到醇類的沸點，選擇可充分降低醇類的殘留量者即可。具體而言，較佳為用押出機等，在耐熱性樹脂熔融之 180°C 以上之溫度中加熱、並在減壓下將揮發成分蒸餾去除並分離之者。脫溶媒步驟之溫度若不到 180°C ，則有時無法充分地降低醇類的殘留量。

藉如是將包含醇類之揮發成分蒸餾去除，可充分地降低耐熱性樹脂中殘留的醇類的量，因而，即使所使用之醇類之量較多，亦可防止耐熱性樹脂之耐熱性降低或耐熱性樹脂成型時之銀色條紋等外觀上之不良。

結果，可大量使用醇類，以充分地防止聚合時或聚合後之脫溶媒步驟等之加熱時之著色。此外，蒸餾去除之醇類亦可回收再利用，藉此可提高製造效率。

本發明之又另一耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：在非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸之存在下使上述單體混合物聚合。

在上述方法之下，由於可避免透明性或耐熱性之降低且同時充分地防止聚合中或聚合後之加熱時之著色，故可安

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

定地得到透明性及耐熱性優良且著色少的耐熱性樹脂。

又，本發明之又一耐熱性樹脂之製造方法之特徵為：在使上述單體混合物聚合之後，添加非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸。

在上述方法之下，由於可避免透明性或耐熱性之降低且同時充分地防止聚合後之加熱時(例如脫溶媒溶步驟或成形時之加熱時)之著色，故可安定地得到透明性及耐熱性優良且著色少的耐熱性樹脂。

再者，上述耐熱性樹脂之製造方法中，為了得到透明性更佳之耐熱性樹脂，上述單體混合物較佳包含甲基丙烯酸酯。

以下茲詳細說明上述之本發明。

本發明之耐熱性樹脂之製造方法係使上述之單體混合物在非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸之存在下聚合者。或者，本發明之耐熱性樹脂之製造方法係在使上述單體混合物聚合之後，添加非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸。

為了得到透明性高的耐熱性樹脂，共聚性單體較佳使用甲基丙烯酸酯，更佳併用甲基丙烯酸酯及芳香族乙烯類或丙烯酸酯類。又，共聚性單體較佳為以甲基丙烯酸酯為主成分者。

聚合單體混合物之方法可用溶液聚合、整體聚合、懸浮及乳化聚合等，但其中之溶液聚合由於容易控制耐熱性樹脂之組成及分子量，故為特佳者。又，若進行溶液聚合或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (32)

整聚合而進行脫溶媒，則可更進一步提高耐熱性樹脂之著色之降低效果。用溶媒進行聚合之時，其溶媒只要是一般所用之上述有機溶媒即可。上述溶媒之使用量並不特別受限。

本發明之製造方法中，爲了降低著色，添加了選自非自由基聚合性酸酐及非自由基聚合性羧酸所構成之群中之至少1種化合物(以下適當地稱爲爲非自由基聚合性酸成分)。此處所謂非自由基聚合性係指不具有碳-碳不飽和鍵或是具有不與馬來醯亞胺系聚合性單體或共聚性單體進行自由基聚合之碳-碳不飽和鍵。

上述非自由基聚合性酸成分具體而言可爲一般式(3)



(其中，R爲氫原子、碳子數1~30之直鏈或支鏈烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、或聚乙二醇鏈。)

所示之非自由基聚合性羧酸，及一般式(4)



(其中，R爲氫原子、碳子數1~30之直鏈或支鏈烷基、烯基、苯基、取代苯基、苄基、或聚乙二醇鏈。)

所示之非自由基聚合性酸酐。

上述非自由基聚合性羧酸可爲例如醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、癸酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、亞油酸、安息香酸、環己烷羧酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸等，可用其中1種或2種以上。

又，上述非自由基聚合性酸酐可爲上述非自由基聚合性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

羧酸之酐，例如醋酸酐、丙酸酐、鄰苯二甲酸酐等，可用其中1種或2種以上。上述非自由基聚合性酸成分中之非自由基聚合性酸酐由於降低耐熱性樹脂之著色之效果較佳，故為特佳者。

上述非自由基聚合性酸成分之沸點並不特別受限，在用溶媒進行聚合之時，其沸點宜低到可在聚合後之脫溶媒步驟中蒸餾去除之程度。

此等非自由基聚合性酸成分之著色降低效果之機構並不清楚，但據推測可能是其與馬來醯亞胺聚合性單體中之雜質之胺成分反應，使上述胺成分變換成醯胺成分，而使之難以氧化著色之效果。又，據推測可能是在單體混合物中若包含酚系聚合防止劑，則酚系聚合防止劑會被乙醯化，而使之難以氧化著色之效果。

上述非自由基聚合性酸成分之添加量相對於單體混合物100重量單位較佳為0.01重量單位～10重量單位、更佳為0.05重量單位～1重量單位。非自由基聚合性酸成分之添加量若在此範圍以下，則無法得到充分的著色降低效果。又，非自由基聚合性酸成分之添加量若超過此範圍，則所得到之耐熱性樹脂之耐熱性可能會降低，再者，若使非自由基聚合性酸成分在聚合中存在，則有時會影響到聚合反應。

添加非自由基聚合性酸成分之方法可為在聚合前或聚合中添加非自由基聚合性酸成分之方法，亦可為在聚合後進行加熱之前，例如用溶媒進行聚合之時在進行脫溶媒之前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)

添加非自由基聚合性酸成分之方法。此等方法中，以在聚合前添加之方法為特佳者。

所添加之非自由基聚合性酸成分若沸點較低，則可蒸餾去除。即，例如，用溶媒進行溶液聚合或整體聚合之後，在脫溶媒步驟中減壓加熱即可將非自由基聚合性酸成分蒸餾去除。關於脫媒步驟之溫度或減壓度等條件，只要考慮到非自由基聚合性酸成分之沸點等，選擇可充分降低非自由基聚合性酸成分之殘留量者即可，並不特別受限。

若如此蒸餾去除非自由基聚合性酸成分，則可降低耐熱性樹脂中殘存之非自由基聚合性酸成分之量。結果，可防止聚合時或聚合後之脫溶媒步驟等之加熱時之著色，且不會引起耐熱性樹脂之耐熱性之降低或耐熱性樹脂之外觀不良。此外，被蒸餾去除之非自由基聚合物酸成分可回收再利用，藉此可提高製造效率及改善製造成本。

又，在使單體混合物開始聚合之時，添加聚合起始劑。上述聚合起始劑可為苯醌過氧化物、月桂醌過氧化物、甲乙酮過氧化物、三級丁基過氧辛酯、三級丁基過氧苯甲酸酯、三級丁基過氧-2-乙基己酯、三級胺基過氧-2-乙基己酯、異丙苯氫過氧化物、環己酮過氧化物、二對異丙苯基過氧化物、雙(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯、三級丁基過氧異丁基碳酸酯等有機過氧化物；2,2'-偶氧雙異丁腈、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈等偶氮化合物等。

此等聚合起始劑可單獨使用亦可適當地混合2種以上使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

用。聚合啓始劑對單體混合物之添加量等並不物別受限。

又，亦可用鏈移動劑控制共聚物之分子量，例如丁基硫醇、辛基硫醇等烷基硫醇或 α -苯乙烯二聚物等。

在本發明之製造方法中，可視耐熱性樹脂之使用目的添加各種添加劑，例如在聚合反應時或聚合反應後添加紫外線吸收劑或安定劑等所代表的習知添加劑。

又，本發明之製造方法所製得之耐熱性樹脂可原狀使用，亦可用押出機等與其他合成樹脂(例如聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、聚苯乙烯、PPE樹脂等)摻合使用。

本發明之耐熱性樹脂其耐熱性及透明性優良，且著色少，故特別適用於例如光碟片等光學材料之基材或汽車零件、照明蓋板、電器零件等不只要耐熱性求及透明性、也要求美觀之零件之材料。

圖式之簡單說明

圖1為本發明之耐熱性樹脂之製造過程中所用之N-環己基馬來酸醯亞胺之著色經加熱促進試驗後之日變化圖。

實施本發明之最佳形態

以下茲舉實施例具體說明本發明。又，下述之揭示中之單位或%各指重量單位及重量%。

本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料係以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，其環己基胺基琥珀酸酐之量為0.001~1%(相對於N-環己基馬來醯亞胺)。

上述環己基胺基琥珀酸酐之構造之決定及其定量係以下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (36)

述之方法進行。

構造之決定

用高速液體管層析(島津製作所製LC-10A)分離N-環己基馬來醯亞胺中之化合物，將分離出之液體於30°C下進行真空乾燥。將所得之固形分用四氯化碳：己烷=1：1之混合溶媒進行再結晶之後，乾燥之。其次，將所得到的固形分用紅外線分光光度計(日本拜奧雷德公司製FTS-7/SPC-3200)、超導傅立葉轉換核磁共振裝置(巴利安製VXR-300S)、氣體層析質量分析計(日本電子製JMS-AX505WA)及融點測定器(必特製501K)測定。光譜值如下。

IR(KBr) : ν (cm⁻¹)=3400s, 2930s, 1695vs, 1390s, 1195s, 1120s, 735m, 590m

¹H-NMR(300MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=6.05(1H, J=6.0Hz, d), 4.40(1H, m), 3.80(1H, m), 2.95(1H, J=18, J=7.2, dd), 2.40(1H, J=18, J=5, dd), 2.00(2H, J=12.7, g), 1.80(2 H, J=15, d), 1.6(3H, m), 1.20(3 H, m)

¹³C-NMR(300MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm)=178.13(1C), 174.8(1C), 65.8(1C), 50.4(1C), 37.6(1C), 28.6(1C), 28.3(1C), 25.4(2C), 24.9(1C)

GC-MS=197⁺

融點=155.5~156.5°C

定量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (.37)

用高速液體層析(島津製作所製LC-10A)作成環己基胺基琥珀酸酐之檢量線之後，在下列條件下測量在N-環己基馬來醯亞胺中之環己基胺基琥珀酸酐之含量。

管柱：島津Zorbax-ODS(4.6mm Φ × 25cm)

移動相：0.005莫耳/升之磷酸二氫鉀水溶液與甲醇之1：0.818(重量比)之混合溶液

管柱溫度：45°C

流量：0.8ml/min

檢測器：日立製作所6.55A、UV220nm

試料調整：用50ml量瓶精秤試料0.4g，用移動相溶解秤量之後，注入20 μ l並分析之。

[參考例1]

在具有冷卻管(其具有溫度計及水分離器)、滴下漏斗及攪拌機之燒瓶中加入馬來酸酐及每單位重量之馬來酸酐之5重量倍之鄰二甲苯，使之在56°C下溶解，製得馬來酸酐之均勻鄰二甲苯溶液。其次，在同溫及攪拌下，於該馬來酸酐溶液中，於0.5小時內滴下含有與該馬來酸酐等莫耳當量之環己胺及與該環己胺等重量之鄰二甲苯之溶液之全量，合成N-環己基馬來醯胺酸之鄰二甲苯之漿液。

其次，在上述漿液中加入與環己胺等重量之正磷酸做為酸觸媒、相對於N-環己基馬來醯酸為200ppm之二丁基二硫氨基甲酸銅做為聚合防止劑，在加熱攪拌下保持於140°C，將反應所產生之水及正磷酸一起蒸餾出反應系統之外，同時反應7小時。反應結束之後在140°C下從反應液下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (38)

層分離去除酸觸媒層。

其次，將反應液提高到60°C，加入與有機層等重量之水，在30分鐘內攪拌水洗分離出水層之後，從有機層在10mmHg之減壓下去除鄰二甲苯，再於5mmHg之減壓下及內溫130~150°C下單蒸餾，得到以白色之N-環己基馬來醯亞胺為主成分之原料。

在如此製得之原料中測定環己基胺基琥珀酸酐之含量之結果為2.5%。又，藉蒸餾及再結晶等純度變化，調整本發明之下述實施例及比較例中所用之以N-環己基馬來醯亞胺為主成分之原料中環己基胺基琥珀酸酐之含量，並用於下述各實施例及各比較例中。

[實施例1]

將含有0.9%之環己基胺基琥珀酸酐之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料20單位及甲基丙烯酸甲酯80單位混合，在200mmHg之減壓下進行10分鐘之脫氣，在該單體混合物中溶解0.4單位之月桂基過氧化物做為聚合起始劑，藉下述之鑄模聚合而成形。

鑄模聚合

將吹入氮氣並使之充分飽和所得之溶液靜靜地注入用軟質氯乙烯管(7×4mm)以4mm之間隔固定二個玻璃板(240×180×5mm)所形成之框中，在水浴中於55°C下加熱20小時之後，得到厚3.0mm之透明聚合物板(1)。

將上述鑄模聚合所得到的聚合物板(1)用色差計(日本電色工業製Σ80)，根據JIS-K-7103以透過光測量黃色度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (39)

(YI)，結果為0.8。又，用熱分析裝置(理學公司製之DSC-8230/TAS-100)，根據JIS-K-7121，測定上述聚合物板(1)之玻璃轉移溫度，結果為137°C。

[實施例2]

將含有0.01%之環己基胺基琥珀酸酐之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料20單位及甲基丙烯酸甲酯80單位混合，在200mgHg之減壓下進行10分鐘之脫氣，在該單體混合物中溶解0.4單位之月桂基過氧化物做為聚合啓始劑，在與實施例1相同之條件下進行鑄模聚合，得到厚3.0mm之透明聚合物板(2)。對此聚合物板(2)與實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為0.8及137°C。

從實施例1及2之結果可知，用含有0.01%之環己基胺基琥珀酸酐之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料所製得之N-環己基馬來醯亞胺-甲基丙烯酸甲酯共聚物為透明，且黃色度(YI)為1以上，具低著色性，且玻璃轉移溫度在120°C以上，耐熱性優良。

[比較例1]

將含有1.8%之環己基胺基琥珀酸酐之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之比較原料20單位及甲基丙烯酸甲酯80單位混合，在200mgHg之減壓下進行10分鐘之脫氣，在該單體混合物中溶解0.4單位之月桂基過氧化物做為聚合啓始劑，在與實施例1相同之條件下進行鑄模聚合，得到厚3.0mm之透明比較聚合物板(1)。對此比較聚合物板(1)與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(·40)

實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為2.4及138°C。

[比較例2]

將含有2.5%之環己基胺基琥珀酸酐之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之比較原料20單位及甲基丙烯酸甲酯80單位混合，在200mgHg之減壓下進行10分鐘之脫氣，在該單體混合物中溶解0.4單位之月桂基過氧化物做為聚合啓始劑，在與實施例1相同之條件下進行鑄模聚合，得到厚3.0mm之比較透明比較聚合物板(2)。對此比較聚合物板(2)與實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為4.0及137°C。

從比較例1及2之結果可知，用環己基胺基琥珀酸酐含量超過1%之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之比較原料所製得之N-環己基馬來醯亞胺-甲基丙烯酸甲酯共聚物之比較聚合物板(2)為透明，且耐熱性優良，但顯著著色(變黃)。

[比較例3]

對在200mgHg之減壓下進行10分鐘脫氣後之甲基丙烯酸甲酯100單位，溶解0.4單位之月桂基過氧化物做為聚合啓始劑，在與實施例1相同之條件下進行鑄模聚合，得到厚3.0mm之比較透明比較聚合物板(2)。對此比較聚合物板(2)與實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為0.8及114°C。

從比較例3之結果可知，不使用N-環己基馬來醯亞胺而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

使甲基丙烯酸甲酯單獨聚合所得到的甲基丙烯酸甲酯聚合物之比較聚合物板(3)為透明，且具低著色性，但玻璃轉移溫度為114°C，耐熱性不佳。

[實施例3]

在具有第1滴下槽、第2滴下槽、第3滴下槽共三槽、容量20公升、且附有攪拌機之不鏽鋼製聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、含有環己基胺基琥珀酸酐0.01%之N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料6.25單位、甲苯25單位、及做為安定化劑之季戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.025單位。

另外，在第1滴下槽中加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位、甲苯10單位之第1混合溶液，預先通以氮氣氣泡，從上述第1混合溶液槽中去除溶存之氧氣。又在第2滴下槽中加入含有環己基胺基琥珀酸酐0.01%之N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料6.25單位及甲苯10單位之第2混合溶液，預先通以氮氣氣泡，從上述第2混合溶液中去除溶存之氧氣。再者，在第3滴下槽中加入含有環己基胺基琥珀酸酐0.01%之N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料6.25單位及甲苯10單位之第2混合溶液，預先通以氮氣氣泡，從上述第2混合溶液中去除溶存之氧氣。

在300rpm下攪拌上述聚合槽內之溶液，同時對上述溶液通以氮氣氣泡10分鐘，用氮氣置換法自上述溶液中去除溶存氧氣之後，於氮氣氣氛下使上述溶液開始昇溫，達到110°C之時，在上述溶液中加入三級丁基過氧化物異丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

碳酸酯0.02單位做為聚合開始劑。

接著，將上述第1混合溶液、第2混合溶液及第3混合溶液在3.5小時內各從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽滴下到上述溶液中，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。其後，在上述聚合槽內之溶液中再添加上述安定化劑0.0475單位。

將聚合槽內之含有共聚物之聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將出來的料條顆粒(pellet)化，得到本發明的耐熱性樹脂的共聚顆粒(3)。此共聚顆粒(3)在溶液中之黃色度(YI_{sol.})為0.8。

再者，將此共聚顆粒(3)用控制於唧筒溫度250~260°C、模具溫度100°C、射出壓950kg/cm²之射出成型機中成型之，得到厚3mm之透明成形品。對此成型品與實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為1.6及136°C。

從實施例3之結果可知，用環己基胺基琥珀酸酐含量在1%以下之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料所製得之N-環己基馬來醯亞胺-甲基丙烯酸甲酯共聚物之成形品之黃色度(YI)為1.6之低著色性，又，玻璃轉移溫度為120°C以上，耐熱性優良。

[比較例4]

將實施例3中之含有環己基胺基琥珀酸酐0.01%之N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料取代以含有環己基胺基琥珀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

酸酐1.8%之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之比較原料，此外進行與實施例3相同之操作，得到比較共聚物顆粒(4)。該比較共聚物顆粒(4)在溶液中之黃色度(YIsol.)為4.1。

再者，將此比較共物顆粒(4)與實施例3相同地成形，得到厚3mm之透明成型品。對此成型品與實施例1相同地測量黃色度(YI)及玻璃轉移溫度，結果各為6.4及136°C。

從比較4之結果可知，用環己基胺基琥珀酸酐含量超過1%之由N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料所製得之N-環己基馬來醯亞胺-甲基丙烯酸甲酯共聚物為透明，但顯著著色(變黃)。

從上述實施例1~3及比較例1~4可知，本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料係採用N-環己基馬來醯亞胺做為主成分，且環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%，藉此，使上述原料及可與該原料共聚之至少1種單體共聚之後所製得之本發明之耐熱性樹脂由於含有N-環己基馬來醯亞胺單元做為賦與耐熱性之成分，故在耐熱性方面，可得到玻璃轉移溫度在120°C以上的N-環己基馬來醯亞胺系樹脂，耐熱性優良。

此外，上述耐熱性樹脂係用環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.01~1%之N-環己基馬來醯亞胺所構成之原料製得者，故具有低著色性，在著色方面，黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下，較佳為2以下。

又，上述耐熱性樹脂之耐熱性高，具體而言，即使為了

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (44)

得到上述玻璃轉移溫度在 120°C 以上之耐熱性樹脂而提高N-環己基馬來醯亞胺單元之比例，亦可降低所得到之耐熱性樹脂之著色，成為透明性優良之產物。

因此，藉著以N-環己基馬來醯亞胺為主成分且使環己基胺基琥珀酸酐之含量在 $0.001\sim 1$ 重量%(對N-環己基馬來醯亞胺)範圍內，可降低上述原料所製得之耐熱性樹脂之著色。

又，上述耐熱性樹脂在使用上述原料之下，透明性及耐熱性優良，且具低著色性，故適用於汽車零件、電器零件、名牌、招牌、照明用蓋板、裝飾用品、雜貨品等各領域。

[實施例4]

在實施例1聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺(a)6.25單位、甲苯25單位、做為安定化劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位。

另外，將甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位、甲苯10單位之第1混合溶液加入第1滴下槽，預先通以氮氣氣泡，將溶存氧氣從上述第1混合溶液去除。又，將N-環己基馬來醯亞胺(a)6.25單位、甲苯10單位之第3混合溶液加入第2滴下槽，預先通以氮氣氣泡，將溶存氧氣從上述第2混合溶液去除。再者，將t-丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.108單位與甲苯5單位之第3混合溶液加入第3滴下層，預先通以氮氣氣泡，將溶存氧氣從上述第3混合溶液去

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)

除。

在300rpm下攪拌上述聚合槽內之溶液，同時對上述溶液通氮氣汽泡達10分鐘，用氮氣置換法從上述溶液中去除溶存氧氣之後，在氮氣氣氛下使上述溶液開始昇溫，在上述溶液達到110°C之時點上，在上述溶液中加入做為聚合開始劑之t-丁基過氧異丙基碳酸酯0.02單位。

接著，將上述第1混合溶液、第2混合溶液及第3混合溶液在3.5小時內各從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽滴下到聚合槽內之溶液中，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。其後，在上述聚合槽內之溶液中再添加上述安定化劑0.0475單位。

將聚合槽內之含有共聚物之聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將出來的料條顆粒(pellet)化，得到本發明的耐熱性樹脂的聚合物(4)。

本實施例4中所用之N-環己基馬來醯亞胺(a)係在蒸餾純化之後即直接使用者，其YIsol.係依照前述方法測定為0.1。又，所用之甲基丙烯酸甲酯等其他原料之YIsol.均在0.1以下。

對該聚合物(4)以上述之各測定方法測定之結果，上述聚合物(4)之YIsol.為3.1，上述聚合物(4)之玻璃轉移溫度為136°C。其結果見於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (46)

表1

	原料CHMI之 YIsol. (-)	聚合物之 YIsol. (-)	聚合物之玻璃 轉移溫度 (°C)
實施例4	0.1	3.1	136
實施例5	0.2	3.2	135
比較例5	1.1	4.4	136
比較例6	1.5	5.9	136

上述CHMI係指N-環己基馬來醯亞胺。

[實施例5]

依照圖1所示之加熱促進試驗，調製出YIsol.為0.2之N-環己基馬來醯亞胺(b)，用以取代上述實施例4中YIsol.為0.1之N-環己基馬來醯亞胺(a)，其他以與實施例4相同之操作，得到本實施例5的聚合物(5)。

又，對該聚合物(5)之物性以上述之各測定之結果，上述聚合物(4)之YIsol.為3.2，上述聚合物(5)之玻璃轉移溫度為135°C。其結果亦見於表1。

又，在上述加熱促進試驗中，係在空氣之氣氛中，86°C之爐內，使剛製造出之N-環己基馬來醯亞胺靜置，經日測定上述N-環己基馬來醯亞胺之YIsol.，觀察上述N-環己基馬來醯亞胺之著色，而調製出具有各YIsol.的N-環己基馬來醯亞胺。

其次，為了說明本發明之製造效果，茲說明各比較例。

[比較例5]

除了將上述實施例4中剛蒸餾純化的N-環己基馬來醯亞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(·47)

胺在空氣氣氛中及86°C下放置8日後得到N-環己基馬來醯亞胺(c)並使用之外，進行與上述實施例4相同的操作，得到本比較例5之比較聚合物(5)。以上述之測定方法測定上述N-環己基馬來醯亞胺(c)之YIsol.，結果為1.1。

又，對於此比較聚合物(5)之各物性依照上述之各測定方法測定之後，上述比較聚合物(5)的YIsol.為4.4，上述比較聚合物(5)之玻璃轉移溫度為136°C。其結果亦見於表1。

[比較例6]

除了將上述實施例4中剛蒸餾純化的N-環己基馬來醯亞胺在自然光中放置4日後得到N-環己基馬來醯亞胺(d)並使用之外，進行與上述實施例4相同的操作，得到本比較例6之比較聚合物(6)。以上述之測定方法測定上述N-環己基馬來醯亞胺(d)之YIsol.，結果為1.5。

又，對於此比較聚合物(6)之各物性依照上述之各測定方法測定之後，上述比較聚合物(6)的YIsol.為5.9，上述比較聚合物(6)之玻璃轉移溫度為136°C。其結果亦見於表1。

由此等實施例4~5及比較例5~6可知，在本發明之耐熱性樹脂之製造方法中，相對於可製得上述耐熱性樹脂之全部單體單元之合計，添加了大量單體單元(例如20~30%)之N-環己基馬來醯亞胺，而可安定地製造玻璃轉移溫度在120°C以上之可發揮優良耐熱性之耐熱樹脂。

此外，在上述製造方法中，即使添加大量單體單元之N-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (48)

環己基馬來醯亞胺，藉著使用 YIsol. 在 1.0 以下的 N-環己基馬來醯亞胺，可使所製得之耐熱性樹脂之聚合物之 YIsol. 在達到 4 以下，而可安定地製造著色被抑制之透明性優良之耐熱性樹脂。

此種耐熱性樹脂由於耐熱性及透明性優良，故適用於容易達到 100°C 左右之高溫狀態之汽車零件或電器零件等領域。

[實施例 6]

首先，在 N-環己基馬來醯亞胺 20 單位及甲苯 80 單位中，添加異氰酸十八酯 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCO}]$ 0.4 單位做為化合物 (c)，在氮氣氣氛及 100°C 下邊攪拌邊反應 15 小時，得到反應液 (1)。

其次，在具有第 1 滴下槽、第 2 滴下槽及攪拌機之容量為 2 公升之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯 15.75 單位及上述反應液 (1) 31.25 單位，在 300rpm 下邊攪半邊通入氮氣氣泡 10 分鐘，取代成氮氣之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

又，在第 1 滴下槽中加入甲基丙烯酸甲酯 15.75 單位及苯乙烯 6 單位，預先通入氮氣氣泡，在第 2 滴下槽中，加入反應液 (1) 31.25 單位及三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯 0.108 單位，再預先通入氮氣氣泡。

其次，在上述聚合槽達到 110°C 之時，於聚合槽中加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯 0.02 單位之後，各從第 1 滴下槽及第 2 滴下槽在 3.5 小時內進行滴下，同時在聚合溫度 110°C 之迴流下進行聚合反應 7 小時。其後，加入做為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (49)

安定化劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.05單位，得到聚合液(1)。

將所得到之聚合液(1)之一部分溶解於甲乙酮中，再將該溶液加入甲醇中，在甲醇中使上述聚合液(1)析出，得到本發明的耐熱性樹脂的共聚物(6)。

用該析出品測定共聚物(6)之玻璃轉移溫度，結果為134℃。

另外，用GPC管柱從所得到之聚合液(1)中化合物(d)，該化合物(d)係N-環己基馬來醯亞胺中之雜質即非自由基聚合性化合物(b)與做為化合物(c)之異氰酸十八酯反應而產生者。測量該化合物(d)之融點，結果為270℃。又，測定一般之成形溫度之加熱時(260℃)下之重量減少率，結果上述化合物(d)之重量減少率為17%。

①融點、加熱時之重量減少率之測定

用熱分析測定裝置(理學電氣股份有限公司製，商品名：TG8110)，在氮氣氣氛下，以 α -氧化鋁為參考值，從室溫以10℃/分之昇溫速度加溫到500℃，得到熱重量分析-差示熱分析曲線，再從該曲線測定出檢體的融點及加熱時之重量減少率。

[比較例7]

除了省去上述實施例6中之異氰酸十八酯之添加外，進行與實施例1相同之操作，得到比較聚合液(1)。從該比較聚合液(1)與實施例6相同地析出而得到比較用共聚物(7)，用該比較用共聚物(7)測定其玻璃轉移溫度之後，結果

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

白

五、發明說明 (50)

為135°C。

另外，用GPC管柱從所製得之比較用聚合液(1)分離出N-環己基馬來醯亞胺中之雜質之非自由基聚合性化合物(b)(經鑑定為CASA)，測定該非自由基聚合性化合物(b)之融點及加熱時(260°C)之重量減少率，結果融點為157°C，重量減少率為88%。

其次，各使用上述實施例6之聚合液(1)及比較例7的比較用聚合液(1)，將之供給到唧筒溫度設定於250~260°C之附有排出口的押出機，從上述排出口真空脫氣等以去除溶媒等，各得到本發明的耐熱性樹脂的共聚物顆粒(6)及比較用共聚物顆粒(7)。

如此製造共聚物顆粒(6)及比較用共聚物顆粒(7)，以模具成形法各得到成形品。從共聚物顆粒(7)所製得之成形品其表面之平滑性優良，且具有優良之外觀及透明性。另外，比較共聚物顆粒(7)所製得之比較成形品之表面之平滑性不佳，外觀或透明性比共聚物顆粒(6)所構成之成形品差。

從上述實施例6及比較例7可知，本發明之耐熱性樹脂由於在單體混合物全體中加入25%、即20%以上之大量N-環己基馬來醯亞胺，故玻璃轉移溫度為130°C以上，發揮優良的耐熱性。

又，在本發明的製造方法中，添加了相對於所用之N-環己基馬來醯亞胺為2%之少量異氰酸十八酯，故如實施例6及比較例7之結果所示者，不但可維持耐熱性，同時可降

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (51)

低所得到的耐熱性樹脂中所含有的N-環己基馬來醯亞胺所造成的雜質的揮發性。

因此，在本發明之內容及方法之下，可避免上述雜質因揮發而在脫溶媒步驟中析出或附著，造成耐熱性樹脂之製造上之不安定，或是所得到之耐熱性樹脂在模具成形後製得之成形品因上述雜質之揮發而使得表面之平滑性降低等問題，可安定地製得具有優良耐熱性、透明性及外觀之成形品。

又，在本發明之製造方法中，只要經過在製造步驟中添加少量異氰酸十八酯之簡單步驟，即可簡便且安定地製得具有如上優良特性之耐熱性樹脂，而省去先前技術中以N-環己基馬來醯亞胺為主成分之原料之純化步驟及複雜的步驟控制等麻煩。

[實施例7]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、甲苯25單位、及做為受阻酚系氧化防止劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

又，在第1滴下槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。再者，在第2滴下槽中，加入N-環己基馬來醯亞胺6.25單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。又，在第3滴下槽中加入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (52)

做為啓始劑之三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.108單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽開始滴下。其後，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽各在3.5小時內進行滴下，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。

再者，聚合反應結束後，加入季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0475單位，得到聚合液。對所得到之聚合液，用氣相層析法測定單體到聚合物的轉化率，結果為96.4%。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒(pellet)化，得到本發明的耐熱性樹脂的共聚物顆粒(7)。所得到之共聚物顆粒(7)在溶液中的黃色度(YIsol.)為3.1，玻璃轉移溫度為136°C。主要反應條件及結果示於表2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

46

五、發明說明 (53)

表 2

	實施例 7	實施例 8	實施例 9
受阻酚系安定劑			
聚合開始前之添加量(單位)	0.0025	0.0025	0.0025
聚合結束後之添加量(單位)	0.0475	0.0275	0.0275
磷系氧化防止劑			
聚合開始前之添加量(單位)	-	-	0.005
聚合結束後之添加量(單位)	-	-	0.055
單體之轉化率(%)	96.4	95.2	95.5
黃色度(YIsol.)	3.1	2.8	2.2
玻璃轉移溫度(°C)	136	136	135

[實施例 8]

其次，除了將聚合反應結束所添加之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]之量從0.0475單位變更爲0.0275單位以外，進行與實施例7相同的反應，操作，得到聚合液。對所得到之聚合液，用氣相層析法測定單體到聚合物之轉化率，其結果爲95.2%。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒(pellet)化，得到本發明的耐熱性樹脂的共聚物顆粒(8)。所得到之共聚物顆粒(8)在溶液中的黃色度(YIsol.)爲2.8，玻璃轉移溫度爲136°C。主要反應條件及結果示於表2。

[實施例 9]

五、發明說明 (54)

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位及做為磷系氧化防止劑之二(2,4-二-三級丁基苯基)季戊四醇二磷化物0.005單位，其後與實施例7相同地進行聚合反應。

再者，聚合反應結束後，加入季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0275單位及二(2,4-二-三級丁基苯基)季戊四醇二磷化物0.055單位，得到聚合液。對所得到的聚合液，用氣相層析法測定單體到聚合物的轉化率，結果為95.5%。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒(pellet)化，得到本發明的耐熱性樹脂的共聚物顆粒(9)。所得到之共聚物顆粒(9)在溶液中的黃色度(YIsol.)為2.2，玻璃轉移溫度為135°C。主要反應條件及結果示於表2。

[比較例8]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位及甲苯25單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

又，在第1滴下槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。再者，

五、發明說明 (55)

在第2滴下槽中，加入N-環己基馬來鹽亞胺6.25單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。又，在第3滴下槽中加入做為啓始劑之三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.108單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽開始滴下。其後，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽各在3.5小時內進行滴下，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時，得到聚合液。

對所得到之聚合液，用氣相層析法測定單體到聚合物的轉化率，結果為95.4%。將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒化，得到比較用共聚物顆粒(8)。所得之比較用共聚物顆粒(8)在溶液中的黃色度(Yisol.)為5.0，玻璃轉移溫度為136°C。主要反應條件及結果示於表3。

[比較例9]

除了聚合結束後不添加季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]以外，進行與實施例7相同之反應及操作，得到聚合液。對所得到之聚合液，以氣相層析法測定從單體到聚合物的轉化率，結果為95.1%。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (56)

粒化，得到比較用共聚物顆粒(9)。所得到之比較用共聚物顆粒(9)在溶液中的黃色度(YIsol.)為4.2，玻璃轉移溫度為136°C。主要反應條件及結果示於表3。

[比較例10]

除了聚合反應前加入聚合槽中之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]之量從0.0025單位變更為0.05單位以上，進行與實施例7相同之反應及操作，得到聚合液。對所得到之聚合液，以氣相層析法測定從單體到聚合物的轉化率，結果為92.4%。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒化，得到比較用共聚物顆粒(10)。

所得到之比較用共聚物顆粒(10)在溶液中的黃色度(YIsol.)為4.1，玻璃轉移溫度為136°C。主要反應條件及結果示於表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明 (57)

表3

	比較例8	比較例9	比較例10
受阻酚系安定劑			
聚合開始前之添加量(單位)	-	0.0025	0.05
聚合結束後之添加量(單位)	-	-	-
磷系氧化防止劑			
聚合開始前之添加量(單位)	-	-	-
聚合結束後之添加量(單位)	-	-	-
單體之轉化率(%)	95.4	95.1	92.4
黃色度(YIsol.)	5.0	4.2	4.1
玻璃轉移溫度(°C)	136	136	135

表中所示之添加量係對單體混合物50單位之添加量。

受阻酚系氧化防止劑：季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]

磷系氧化防止劑：二(2,4-二-三級丁基苯基)季戊四醇二磷化物

由表2所示之實施例7~9及表3所示之比較例8~10的結果可知，藉著在製造步驟中分割添加受阻酚系氧化防止劑，本發明之製造方法所製得之耐熱性樹脂不但玻璃轉移溫度高、耐熱性優良，且單體之轉化率高，可避免單體混合物(單體成分)之聚合受到阻礙，且在溶液中之黃色度(YIsol.)小。

因此，上述製造方法可充分地降低單體混合物在聚合後之加熱時(例如在脫溶媒步驟或成形時)之著色，而以高效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (58)

率製造著色少的耐熱性樹脂。

藉此，上述製造方法所製得之耐熱性樹脂由於著色較少，故特別適用於例如光碟片等光學材料之基材或汽車零件、照明蓋板、電氣機器零件等不只是要求透明性、也要求美觀的材料。

又，上述製造方法係併用酚系氧化防止劑及磷系氧化防止劑做為上述氧化防止劑，故可進一步抑制所得到之耐熱性樹脂之著色。

[實施例10]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、環己醇1.5單位、及甲苯23.5單位、及氧化防止劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

又，在第1滴下槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。再者，在第2滴下槽中，加入N-環己基馬來醯亞胺6.25單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。又，在第3滴下槽中加入做為啓始劑之三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.108單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽開始滴下。其後，從第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

復

五、發明說明 (59)

1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽各在3.5小時內進行滴下，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時，得到聚合液。

在聚合反應結束後，加入季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0475單位，得到聚合液。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，蒸餾熱除溶媒等，將押出的料條顆粒化，得到本發明之耐熱性樹脂之共聚物顆粒(10)。

所得到之共聚物顆粒(10)在溶液中的黃色度(YIsol.)為2.0，玻璃轉移溫度為135°C，重量平均分子量為16萬。又，回收從附有排出口之押出機之排出口所蒸餾去除的溶媒等，用氣相層析法測定的結果為：甲苯97.1%、環己醇2.7%、甲基丙烯酸甲酯0.2%。

[實施例11]

除了將環己醇變更為苄基醇以外，進行與實施例10相同之反應及操作等，得到共聚物顆粒(11)。

所得到之共聚物顆粒(11)在溶液中之黃色度(YIsol.)為1.7，玻璃轉移溫度為133°C，重量平均分子量為15萬。又，從附有排出口之押出機所蒸餾去除的回收液的組成為：甲苯97.6%、苄基醇2.1%、甲基丙烯酸甲酯0.3%。

[實施例12]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明 (60)

苯23.5單位及季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽進行與實施例1相同的滴下，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。

其後，聚合反應結束後，添加環己醇1.5單位及季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0475單位，得到聚合液，從該聚合液與上述實施例同樣地得到本發明之耐熱性樹脂之共聚物顆粒(12)。

所得到之共聚物顆粒(12)在溶液中之黃色度(YIsol.)為1.9，玻璃轉移溫度為135°C，重量平均分子量為18萬。又，從附有排出口之押出機所蒸餾去除的回收液的組成為：甲苯97.1%、苯基醇2.7%、甲基丙烯酸甲酯0.2%。

[實施例13]

除了將環己醇之量從1.5單位變更為5單位、甲苯之量從23.5單位變更為20單位以外，進行與實施例10相同之反應及操作等，得到共聚物顆粒(13)。

所得到之共聚物顆粒(13)在溶液中之黃色度(YIsol.)為2.1，玻璃轉移溫度為134°C，重量平均分子量為18萬。又，從附有排出口之押出機所蒸餾去除的回收液的組成為：甲苯91.3%、環己醇8.2%、甲基丙烯酸甲酯0.3%。

[實施例14]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

備

五、發明說明 (61)

除了將環己醇之量從1.5單位變更爲0.25單位、甲苯之量從23.5單位變更爲24.75單位以外，進行與實施例10相同之反應及操作等，得到共聚物顆粒(14)。

所得到之共聚物顆粒(14)在溶液中之黃色度(YIsol.)爲2.7，玻璃轉移溫度爲135°C，重量平均分子量爲18萬。又，從附有排出口之押出機所蒸餾去除的回收液的組成爲：甲苯99.6%、甲基丙烯酸甲酯0.3%，環己醇不到偵測極限之0.1%故未檢出。

[比較例11]

除了省去環己醇並將甲苯之量從23.5單位變更爲25單位以外，進行與實施例10相同之反應及操作等，得到比較共聚物顆粒(11)。

所得到之比較共聚物顆粒(11)在溶液中之黃色度(YIsol.)爲3.1，玻璃轉移溫度爲136°C。

從上述實施例10~14及比較例11可知，上述耐熱性樹脂之製造方法藉著在製造步驟中添加具有揮發性之醇類，可安定地得到透明性及耐熱性優良，且著色少的耐熱性樹脂。

因此，所製得之耐熱性樹脂特別適用於例如光碟片等光學材料之基材或汽車零件、照明蓋板、電氣機器零件等不只是要求透明性、也要求美觀的材料。

[實施例15]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、醋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明 (62)

酸酐0.05單位、甲苯25單位及氧化防止劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

又，在第1滴下槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、苯乙烯6單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。再者，在第2滴下槽中，加入N-環己基馬來醯亞胺6.25單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。又，在第3滴下槽中加入做為啓始劑之三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.108單位及甲苯10單位，預先通以氮氣氣泡。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽開始滴下。其後，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽各在3.5小時內進行滴下，在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。

又，在聚合反應結束後，加入季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0475單位，得到聚合液。

將該聚合液供給到唧筒溫度控制於240°C之附排出口之30mm雙軸押出機，從排出口真空脫氣，將押出的料條顆粒化，得到比較用共聚物顆粒(15)。所得到之比較用共聚物顆粒(15)在溶液中的黃色度(YIsol.)為1.4，玻璃轉移溫度為134°C。

[實施例16]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

64

五、發明說明 (63)

除了將醋酸酐變更為丙酸酐以外，進行與實施例15相同的反應及操作，得到共聚物顆粒(16)。所得到之共聚物顆粒(16)在溶液中之黃色度(YIsol.)為1.2，玻璃轉移溫度為134°C。

[實施例17]

首先，在上述實施例1所揭示之聚合槽中，加入甲基丙烯酸甲酯15.75單位、N-環己基馬來醯亞胺6.25單位、甲苯25單位及氧化防止劑之季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0025單位，邊在300rpm下攪拌邊通入氮氣氣泡10分鐘之後，在氮氣氣氛下開始昇溫。

其次，在上述聚合槽內之溫度達到110°C之時，在聚合槽內加入三級丁基過氧化物異丙基碳酸酯0.02單位，從第1滴下槽、第2滴下槽及第3滴下槽與實施例15相同地進行滴下，同時在聚合溫度110°C之迴流下進行聚合反應7小時。

又，在聚合反應結束後，加入醋酸酐0.05單位及季戊四醇-四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.0475單位，得到聚合液。從該聚合液與上述實施例15相同地得到本發明之耐熱性樹脂之共聚物顆粒(17)。所得到之共聚物顆粒(17)在溶液中的黃色度(YIsol.)為2.5，玻璃轉移溫度為133°C。

[實施例18]

除了將醋酸酐變更為丙酸酐以外，進行與實施例17相同的反應及操作，得到共聚物顆粒(18)。所得到之共聚物顆

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明 (64)

粒(18)在溶液中之黃色度(YIsol.)爲2.2，玻璃轉移溫度爲134°C。

[比較例12]

除了省去醋酸酐以外，進行與實施例15相同的反應及操作，得到比較共聚物顆粒(12)。所得到之比較共聚物顆粒(12)在溶液中之黃色度(YIsol.)爲3.1，玻璃轉移溫度爲136°C。

上述實施例15~18及比較例12係在製造步驟中加入醋酸酐等非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸而安定地得到透明性及耐熱性優良且著色少的耐熱性樹脂。

因此，所製得之耐熱性樹脂特別適用於例如光碟片等光學材料之基材或汽車零件、照明蓋板、電器零件等不只要耐熱性求及透明性、也要求美觀之零件之材料。

產業上利用性

本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料可降低從上述原料所製得之耐熱性樹脂之著色。本發明之耐熱性樹脂因使用上述原料故透明性及耐熱性優良，且爲低著色性，故適用於汽車零件、電器零件、名牌、招牌、照明用蓋板、裝飾用品、雜貨品等許多領域。本發明之耐熱性樹脂之製造方法可簡便且安定地製造具有上述優異特性之耐熱性樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造耐熱性樹脂所用之原料，耐熱性樹脂及耐熱性樹脂之製造方法)

本發明之用於製造耐熱性樹脂之原料係以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，且其環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%。本發明之耐熱性樹脂係及其製造方法係上述原料及可與其共聚之至少一種單體共聚而得者。因而，使用上述原料耐熱性樹脂即使增加以N-環己基馬來醯亞胺為主成分之上述原料之添加量以得到更到更優良之耐熱性，亦不失其優良之透明性(即低著色性)。因此，上述耐熱性樹脂適用於同時要求低著色性及耐熱性之領域。

(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： MATERIALS USED FOR PRODUCING HEAT RESISTING RESINS,)
HEAT RESISTING RESINS AND METHOD FOR PRODUCING
HEAT RESISTING RESINS
(日文：耐熱性樹脂製造用の原料および耐熱性樹脂、並びに
耐熱性樹脂の製造方法)

本發明の耐熱性樹脂製造用の原料は、シクロヘキシルアミノ無水コハク酸含量が0.001~1重量%のN-シクロヘキシルマレイミドを主成分とするものであり、本發明の耐熱性樹脂およびその製造方法は、上記原料と、これと共重合可能な少なくとも1種の単量体とを重合して得られるものである。それゆえ、上記原料を用いた耐熱性樹脂は、N-シクロヘキシルマレイミドを主成分とする上記原料の配合量を増加させて、より優れた耐熱性を付与しても、優れた透明性、つまり低着色性となる。よって、上記耐熱性樹脂は、低着色性と耐熱性との双方が要求される分野にて好適に用いられる。

89.6.30

六、申請專利範圍



1. 一種耐熱性樹脂，其係以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，且環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%(相對於N-環己基馬來醯亞胺)之耐熱性樹脂製造用原料及可與其共聚之至少一種單體共聚而得，其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
2. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其包括使在溶液中之黃色度為1.0以下之N-環己基馬來醯亞胺10 - 60重量%及甲基丙烯酸酯90 - 40重量%進行共聚之步驟，該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
3. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其係在使包含馬來醯亞胺系聚合性單體(a)及具有官能基之非自由基聚合性化合物(b)之單體混合物聚合之時，包含使用具有可與上述官能基反應之選自異氰酸基、環氧基、羥基及胺基所構成之群中之至少一種反應性基之化合物(c)；以減少上述非自由基聚合性化合物(b)之步驟；上述非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應得到的化合物(d)之融點在200℃以上；上述非自由基聚合性化合物(b)為製造馬來醯亞胺系聚合性單體(a)時之副產物；該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
4. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其係使可自由基聚合之單體成分聚合者，其包含使受阻酚系氧化防止劑之一部分在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂

六、申請專利範圍

單體成分之聚合中共存，其餘之受阻酚系氧化防止劑則在單體成分聚合結束之後始添加之步驟；上述氧化防止劑之總量，相對單體成分100重量份為0.001 - 1重量份，聚合中共存之氧化防止劑的量與聚合終了後添加之氧化防止劑的量之重量比係1/99 - 99/1；又，該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。

5. 根據申請專利範圍第4項之耐熱性樹脂之製造方法，其中相對上述受阻酚系氧化防止劑，又併用有磷系氧化防止劑者。
6. 根據申請專利範圍第4項之耐熱性樹脂之製造方法，其中上述可自由基聚合之單體成分包含馬來醯亞胺系聚合性單體。
7. 根據申請專利範圍第6項之耐熱性樹脂之製造方法，其中上述可自由基聚合之單體成分包含甲基丙烯酸酯。
8. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其包含使可自由基聚合之單體成分用包含相對單體混合物100重量份為0.1 - 20重量份之範圍內的醇類之溶媒進行聚合之後，將包含醇類之揮發成分在加熱減壓下蒸餾去除而分離之步驟；該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
9. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其包含使包含馬來醯亞胺系聚合性單體及甲基丙烯酸酯之可自由基聚合之單體成分用溶媒進行聚合之後，添加相對單體混合物100重量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

份為0.1-20重量份之範圍內的醇類，再將包含醇類之揮發成分在加熱減壓下蒸餾去除而分離之步驟；該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。

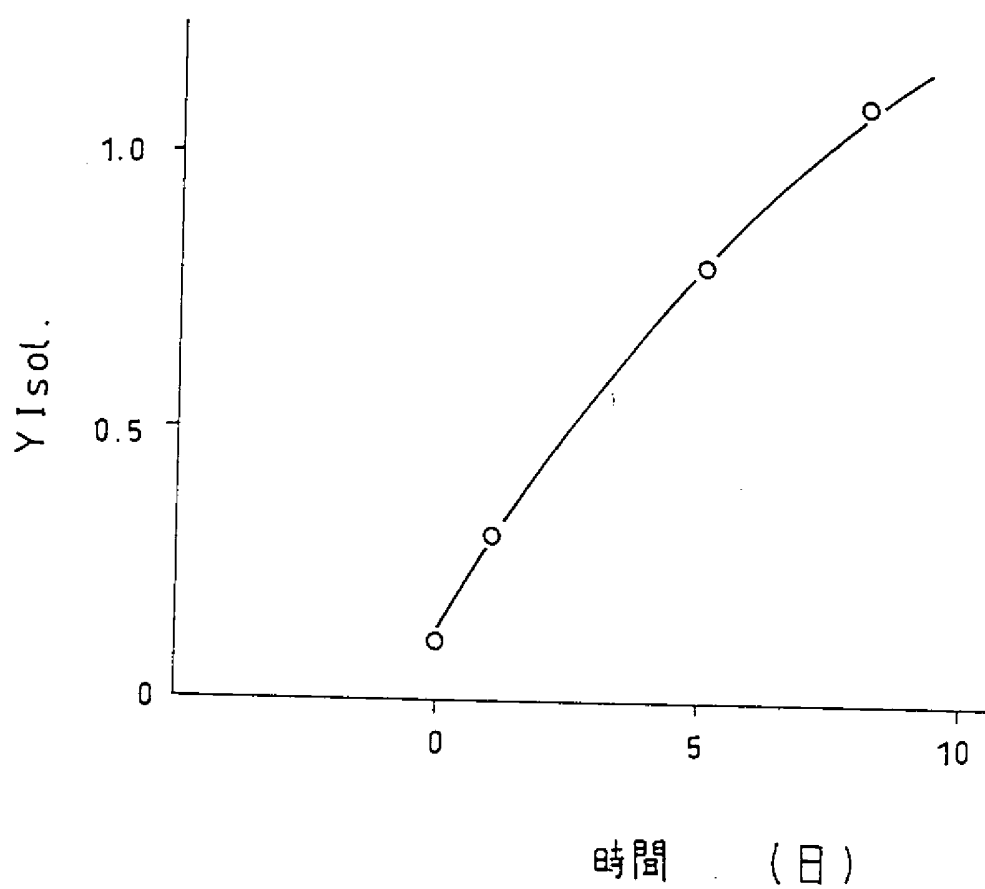
10. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其包含使包含馬來醯亞胺系聚合性單體及甲基丙烯酸酯之單體成分聚合之後，添加非自由基聚合性酸酐及/或非自由基聚合性羧酸之步驟，該非自由基聚合性酸成分之添加量，相對單體混合物100重量份為0.01-10重量份之範圍內之步驟；該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

419486

圖 1



89.6.30

六、申請專利範圍



1. 一種耐熱性樹脂，其係以N-環己基馬來醯亞胺為主成分，且環己基胺基琥珀酸酐之含量為0.001~1重量%(相對於N-環己基馬來醯亞胺)之耐熱性樹脂製造用原料及可與其共聚之至少一種單體共聚而得，其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
2. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其包括使在溶液中之黃色度為1.0以下之N-環己基馬來醯亞胺10 - 60重量%及甲基丙烯酸酯90 - 40重量%進行共聚之步驟，該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
3. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其係在使包含馬來醯亞胺系聚合性單體(a)及具有官能基之非自由基聚合性化合物(b)之單體混合物聚合之時，包含使用具有可與上述官能基反應之選自異氰酸基、環氧基、羥基及胺基所構成之群中之至少一種反應性基之化合物(c)，以減少上述非自由基聚合性化合物(b)之步驟；上述非自由基聚合性化合物(b)與化合物(c)反應得到的化合物(d)之融點在200℃以上；上述非自由基聚合性化合物(b)為製造馬來醯亞胺系聚合性單體(a)時之副產物；該耐熱性樹脂之其黃色度(YI)為2以下，或是在溶液中之黃色度(YIsol.)為3以下。
4. 一種耐熱性樹脂之製造方法，其係使可自由基聚合之單體成分聚合者，其包含使受阻酚系氧化防止劑之一部分在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家

訂