



(21)申請案號：104103372

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 02 日

(51)Int. Cl. : C08F224/00 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08L37/00 (2006.01)

C08L33/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/03 日本

2014-018434

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中原淳裕 NAKAHARA, ATSUHIRO (JP)；福本隆司 FUKUMOTO, TAKASHI

(JP)；小西啓之 KONISHI, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

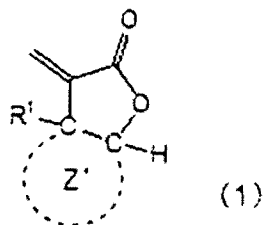
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

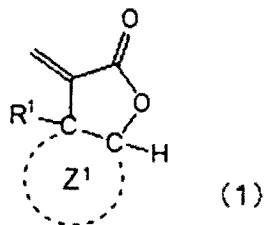
共聚物及成形體

(57)摘要

一種共聚物，其係由源自以下式(1)所代表的單體之構造單元、與源自其它單體(A)之構造單元構成；



(式(1)中，Z¹環係表示與γ-丁內酯上之2個碳原子所共同形成的在任意位置可具有氧原子的碳數3至10之環構造；R¹係表示氫原子或碳數1至10之烷基)。



發明摘要

※ 申請案號：104103372

※ 申請日：104.2.2

※IPC 分類：

C08F224/00(2006.01)

C08F220/18(2006.01)

C08L37/00(2006.01)

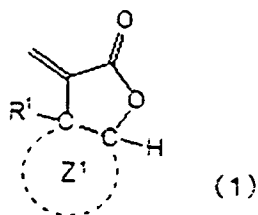
C08L33/10(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

共聚物及成形體

【中文】

一種共聚物，其係由源自以下式(1)所代表的單體之構造單元、與源自其它單體(A)之構造單元構成；



(式(1)中， Z^1 環係表示與 γ -丁內酯上之2個碳原子所共同形成的在任意位置可具有氧原子的碳數3至10之環構造； R^1 係表示氫原子或碳數1至10之烷基)。

【英文】

無。

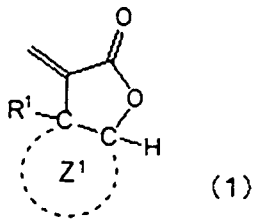
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

共聚物及成形體

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種共聚物，其具有高的耐熱性、吸水性低、難以熱分解、彈性模數高，及含有該共聚物的成形體。

【先前技術】

【0002】因為甲基丙烯酸樹脂係具有高的透明性，故作為用於光學構件、照明構件、招牌構件、裝飾構件等之成形體材料為有用。然而，作為成形體材料之甲基丙烯酸樹脂，一般玻璃轉移溫度低至約110°C。因此，由該甲基丙烯酸樹脂構成的成形體將會因熱而容易變形。

【0003】為了將耐熱性賦予甲基丙烯酸樹脂，已開發為數眾多之作為有效共聚成分的聚合性單體。然而，以往所使用的聚合性單體，為了獲得充分之耐熱性，有增多其用量的必要。因此，雖然使用該等聚合性單體所得之共聚物大多獲得耐熱性，但有變脆、著色等各式各樣的問題。因此，渴望著一種以使脆化或著色之問題不會發生的方式而能以更少的用量來賦予優越的耐熱性之聚合性單體。

【0004】例如，藉由聚合或共聚合 α -亞甲基- γ -丁內酯而能獲得高的耐熱性之共聚物(專利文獻1、2及非專利文

獻1)。但是， α -亞甲基- γ -丁內酯單獨之聚合物的玻璃轉移溫度為200°C以下，尚為不足。又，所得之(共)聚合物會成為高吸水性之物。又，雖然藉由使用在專利文獻3記載之單體，可得具有高玻璃轉移溫度之共聚物，但此亦有高吸水性之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]WO2006-025360號

[專利文獻2]日本特許第3649477號

[專利文獻3]日本特開2013-227496號

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]Macromolecules, 1979,12, 546-551

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

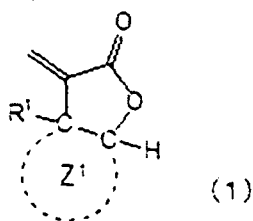
【0007】目的在於提供一種共聚物，其係適量使用賦予耐熱性之聚合性單體而一面抑制脆化、著色之問題一面顯示極優越的耐熱性，且吸水性低、難以熱分解、彈性模數高。

[解決課題之手段]

【0008】若根據本發明，該目的係根據下列形態所達成。

【0009】[1]一種共聚物，其特徵為由源自以下式(1)所代表的單體之構造單元、與源自其它單體(A)之構造單

元構成：



(式(1)中， Z^1 環係表示與 γ -丁內酯上之2個碳原子所共同形成的在任意位置可具有氧原子的碳數3至10之環構造； R^1 係表示氫原子或碳數1至10之烷基)。

[2]如[1]記載之共聚物，其中其它單體(A)至少含有甲基丙烯酸酯。

[3]如[1]或[2]記載之共聚物，其中含有12至70質量%之源自以式(1)所代表的單體之構造單元。

[4]一種成形體，其係含有如[1]至[3]中任一項記載之共聚物。

[發明之效果]

【0010】本發明之共聚物係具有高耐熱性，吸水性低，且難以熱分解者。由本發明之共聚物能獲得透明性高、尺寸安定性佳的成形體。

【圖式簡單說明】

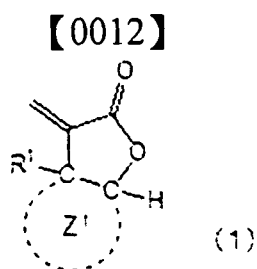
無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0011】本發明之共聚物之特徵為含有源自以式(1)所代表的單體之構造單元。以式(1)所代表的單體係藉由具有包含 α -亞甲基- γ -丁內酯5員環中之2個碳的另1個環構造而不僅能將高耐熱性賦予所得之共聚物，也能使其

較 α -亞甲基- γ -丁內酯更爲低吸水性化。又，由於鄰接於 α -亞甲基- γ -丁內酯5員環中之氧且構成 Z^1 之環構造的碳爲2級碳，因此耐熱分解性不會降低。若該碳爲3級碳，則所得之共聚物的耐熱分解性將會降低，且成形溫度將會受到限制。



(式(1)中， Z^1 環係表示與 γ -丁內酯上之2個碳原子所共同形成的在任意位置可具有氧原子的碳數3至10之環構造； R^1 係表示氫原子或碳數1至10之烷基)。

【0013】本發明之共聚物較佳爲含有5質量%至99質量%之以式(1)所代表的單體，更佳爲含有8質量%至80質量%，特佳爲含有12質量%至70質量%。作爲以式(1)所代表的單體之具體例，可舉出：六氫-3-亞甲基-2*H*-環戊[b]呋喃-2-酮、六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-苯并呋喃酮、八氫-3-亞甲基-2*H*-環庚[b]呋喃-2-酮、八氫-3-亞甲基-環辛[b]呋喃-2(3*H*)-酮、六氫-3-亞甲基-4,7-伸甲苯并呋喃-2(3*H*)-酮、4-亞甲基-2,7-二噁二環[3.3.0]辛烷-3-酮、4-亞甲基-3-噁四環[7.3.1^{6,12}.0^{7,11}]-3-酮、4-亞甲基-2,6-二噁二環[3.3.0]辛烷-3,7-二酮等。從能廉價地製造、聚合性良好之觀點，該等之中較佳爲六氫-3-亞甲基-2*H*-環戊[b]呋喃-2-酮、六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-苯并呋喃酮、4-亞甲基-3-噁四環[7.3.1^{6,12}.0^{7,11}]-3-酮，最佳爲六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-

苯并呋喃酮。

【0014】作為與以式(1)所代表的單體所共聚合的其它單體(以下稱為「其它單體(A)」)，只要為可與以式(1)所代表的單體共聚合者，則未特別限定。於本發明之共聚物中含有源自其它單體(A)的構造單元之情形，較佳為含有1質量%至95質量%，更佳為含有20質量%至90質量%，特佳為含有30質量%至88質量%。

於減少其它單體(A)之含量、增多以式(1)所代表的單體之情形，本發明之共聚物會成為具有極高耐熱性之傾向。其它單體(A)的含量只要根據尋求的共聚物之物性而適當設計的話即可。

【0015】作為其它單體(A)，可舉出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯等之乙烯基芳香族烴；乙烯基環己烷、乙烯基環戊烷、乙烯基環己烯、乙烯基環庚烷、乙烯基環庚烯、乙烯基降萘烯等之乙烯基脂環式烴；順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、亞甲基丁二酸等之乙烯性不飽和羧酸；乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-辛烯等之烯烴；丁二烯、異戊二烯、月桂油烯等之共軛二烯；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯基甲酮、氯乙烯、偏氯乙烯、偏氟乙烯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等之甲基丙烯酸烷酯；甲基丙烯酸苯酯等之甲基丙烯酸芳酯；甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-異萘酯、甲基丙烯酸8-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、甲基丙烯酸2-降萘酯、甲基丙烯酸2-金剛烷酯等之甲基丙烯酸環烷酯

；(甲基丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸芳酯及甲基丙烯酸環烷酯總稱而表示為甲基丙烯酸酯)；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸二級丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十二酯等之丙烯酸烷酯；丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯、丙烯酸苄酯等之丙烯酸衍生物； α -亞甲基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-甲基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-乙基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-三級丁基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-十一基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4,4-二甲基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-甲基-4-乙基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4,4-二乙基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4,4-二異丙基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-苯基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-苯基-4-甲基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4,4-二苯基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-環己基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-三氟甲基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4-過氟乙基- γ -丁內酯、 α -亞甲基-4,4-二(三氟甲基)- γ -丁內酯等之本發明所用之式(1)以外的 α -亞甲基- γ -丁內酯衍生物；2-乙烯基咪喃、2-異丙烯基咪喃、2-乙烯基苯并咪喃、2-異丙烯基苯并咪喃、2-乙烯基二苯并咪喃、2-乙烯基噻吩、2-異丙烯基噻吩、2-乙烯基二苯并噻吩、2-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、2-乙烯基咪唑、2-異丙烯基咪唑、2-乙烯基苯并咪唑、3-乙烯基異咪唑、3-異丙烯基異咪唑、2-乙烯基噻唑、2-乙烯基咪唑、4(5)-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基咪唑啉

、2-乙炔基苯并咪唑、5(6)-乙炔基苯并咪唑、5-異丙炔基吡唑、2-異丙炔基-1,3,4-噁二唑、乙炔基四唑、2-乙炔基吡啶、4-乙炔基吡啶、2-異丙炔基吡啶、3-乙炔基吡啶、3-異丙炔基吡啶、2-乙炔基喹啉、2-異丙炔基喹啉、4-乙炔基喹啉、4-乙炔基嘧啶、2,4-二甲基-6-乙炔基-S-三吡啶、3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、4-甲基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮、4-癸基-3-次甲基二氫呋喃-2(3H)-酮等之乙炔性不飽和雜環式化合物；二甲基甲基丙炔醯氧基甲基磷酸酯、2-甲基丙炔醯氧基-1-甲基乙基磷酸酯等之具有乙炔性不飽和基之磷酸酯等。從與以式(1)所代表的單體之共聚合性為良好之觀點，或從共聚物之透明性、耐熱性為優越之觀點，該等之中，較佳為甲基丙炔酸酯，其中更佳為甲基丙炔酸烷酯，具體而言，最佳為甲基丙炔酸甲酯。

【0016】本發明之共聚物的重量平均分子量較佳為4萬至30萬，更佳為6萬至25萬，特佳為8萬至20萬。若重量平均分子量過低，則強度變小。若重量平均分子量過高，則成形變得困難。

【0017】本發明之共聚物係重量平均分子量/數目平均分子量之比(以下，將該比稱為「分子量分布」。)較佳為1.01至3.0，更佳為1.05至2.5，進一步較佳為1.10至2.2。一旦分子量分布成為該範圍，則可獲得成形性良好之共聚物。重量平均分子量及分子量分布係利用GPC(凝膠滲透層析)所測出的標準苯乙烯換算之值。

該重量平均分子量及分子量分布係藉由調整聚合反

應時之聚合起始劑及鏈轉移劑之種類或量等而能加以控制。

【0018】本發明之共聚物係玻璃轉移溫度較佳為120至350℃，更佳為130至250℃。若玻璃轉移溫度過低，則共聚物之耐熱性不足，能使用之用途將會受到限定。若玻璃轉移溫度過高，則共聚物變得容易脆裂。還有，玻璃轉移溫度係根據JIS K7121所測出的值。亦即，將本發明之共聚物一次升溫至270℃，接著冷卻至室溫，之後，利用微差掃描熱量測定法，以10℃/分鐘使其從室溫升溫至270℃之條件，測定DSC曲線，並將從第2次升溫時測出的DSC曲線所求得的中間點玻璃轉移溫度，設為本發明之玻璃轉移溫度。

【0019】針對本發明之共聚物之製造方法並無特別限制。通常從生產性之觀點，較佳為採用自由基聚合法，藉由調整聚合溫度、聚合時間、鏈轉移劑之種類或量、聚合起始劑之種類或量等而製造共聚物。又，由於以式(1)所代表的單體也能陰離子聚合，欲獲得嵌段共聚物或立體規則性高的共聚物之情形，也能採用陰離子聚合法。

【0020】於用以製造本發明之共聚物之自由基聚合法中，較佳為在無溶劑或溶劑中進行；從可獲得雜質濃度低的共聚物之觀點，較佳為在無溶劑中進行。從抑制成形體中產生銀或著色之觀點，聚合反應較佳為降低聚合反應原料之氧溶存量而進行。又，聚合反應較佳為在氮氣等之非活性氣體環境中進行。

【0021】於用以製造本發明之共聚物之自由基聚合法

中所用之聚合起始劑，只要為產生反應性自由基之物的話，則未特別限定。例如，可舉出過氧化異丙基甲酸三級己酯、過氧化2-乙基己酸三級己酯、過氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧化三甲基乙酸三級丁酯、過氧化三甲基乙酸三級己酯、過氧化新癸酸三級丁酯、過氧化新癸酸三級己酯、過氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷、過氧化苯甲醯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化月桂醯、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)等。該等之中，較佳為過氧化2-乙基己酸三級己酯、1,1-雙(過氧化三級己基)環己烷、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸甲酯)。

【0022】該聚合起始劑之1小時半衰期溫度較佳為60至140℃，更佳為80至120℃。又，用以製造共聚物所用之聚合起始劑係脫氫能力較佳為20%以下，更佳為10%以下，進一步較佳為5%以下。該聚合起始劑可單獨使用1種或組合2種以上而使用。相對於聚合反應所提供的單體100質量份，聚合起始劑之用量較佳為0.0001至0.02質量份，更佳為0.001至0.01質量份，進一步較佳為0.005至0.007質量份。

【0023】還有，脫氫能力可根據聚合起始劑製造業者之技術資料(例如日本油脂股份有限公司技術資料「有機過氧化物之脫氫能力與起始劑效率」(2003年4月作成))等而得知。又，能藉由使用 α -甲基苯乙烯二聚物之自由基捕捉法，亦即 α -甲基苯乙烯二聚物捕捉法而測定。一

般而言，該測定係按照如下方式來進行。首先，在作為自由基捕捉劑之 α -甲基苯乙烯二聚物之共存下，使聚合起始劑開裂而生成自由基碎片。所生成的自由基碎片之中，脫氫能力低的自由基碎片係附加於 α -甲基苯乙烯二聚物之雙鍵而被捕捉。另一方面，脫氫能力高的自由基碎片係從環己烷脫氫，使環己基自由基產生，該環己基自由基附加於 α -甲基苯乙烯二聚物之雙鍵而被捕捉，生成環己烷捕捉生成物。因此，將藉由定量環己烷捕捉生成物而求出之脫氫能力高的自由基碎片對理論上自由基碎片產生量之比例(莫耳分率)設為脫氫能力。

【0024】用以製造本發明之共聚物而作為可用於選擇自由基聚合法之鏈轉移劑，可舉出正辛基硫醇、正十二基硫醇、三級十二基硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、乙二醇雙硫丙酸酯、丁二醇雙硫乙酸酯、丁二醇雙硫丙酸酯、己二醇雙硫乙酸酯、己二醇雙硫丙酸酯、三羥甲基丙烷三-(β -硫代丙酸酯)、季戊四醇四硫丙酸酯等之烷基硫醇類等。該等之中，較佳為正辛基硫醇、正十二基硫醇等之單官能烷基硫醇。該等鏈轉移劑能單獨使用1種或組合2種以上而使用。

【0025】相對於聚合反應所供應的單體100質量份，該鏈轉移劑之用量較佳為0.1至1質量份，更佳為0.15至0.8質量份，進一步較佳為0.2至0.6質量份，最佳為0.2至0.5質量份。又，相對於聚合起始劑100質量份，該鏈轉移劑之用量較佳為2500至10000質量份，更佳為3000至9000質量份，進一步較佳為3500至6000質量份。一旦使鏈轉

移劑之用量成爲上述範圍，由於能控制所得之共聚物的分子量，故能使所得之共聚物具有良好的成形加工性與高的力學強度。

【0026】在爲了製造本發明之共聚物而選擇自由基聚合法之情形下使用溶劑之情形，只要爲能溶解單體及共聚物者，則並未限制，但較佳爲苯、甲苯、乙苯等之芳香族烴。該等溶劑能單獨使用1種或組合2種以上而使用。從反應液之黏度與生產性之觀點，溶劑之用量能適當設定。例如，相對於聚合反應原料100質量份，溶劑之用量較佳爲100質量份以下，更佳爲90質量份以下。

【0027】用以製造本發明之共聚物而選擇自由基聚合法之情形，聚合反應時之溫度較佳爲100至200℃，更佳爲110至180℃。由於聚合溫度爲100℃以上，起因於聚合速度之提高、聚合溶液之低黏度化等而有提高生產性之傾向。又由於聚合溫度爲200℃以下，使聚合速度之控制變得容易，因爲副產物之生成會進一步受到抑制而能抑制本發明之共聚物的著色。聚合反應之時間較佳爲0.5至4小時，更佳爲1.5至3.5小時，進一步較佳爲1.5至3小時。還有，連續流通式反應裝置之情形，該聚合反應之時間係在反應器之平均滯留時間。一旦聚合反應時之溫度及聚合反應之時間在上述範圍內，能以高效率地生產透明性優越的共聚物。

【0028】雖然自由基聚合亦可使用分批式反應裝置而進行，但從生產性之觀點，較佳爲使用連續流通式反應裝置進行。於連續流通式反應中，例如在氮氣環境下等

調製聚合反應原料(含有單體(意指以式(1)所代表的單體、其它單體(A)[作為其它單體(A)具體而言適合為甲基丙烯酸烷酯])、聚合起始劑、鏈轉移劑等之混合液)，以一定流量將該原料供應至反應器，以相當於該供應量之流量抽出反應器內之溶液。能使其接近於活塞流之狀態的管型反應器及/或使其接近於完全混合之狀態的槽型反應器作為反應器。又，可利用1座反應器進行連續流通式之聚合，亦可利用連接2座以上之反應器進行連續流通式之聚合。

於本發明中，較佳為至少1座採用連續流通式的槽型反應器。相對於槽型反應器之容積，在聚合反應時之槽型反應器內的溶液量較佳為1/4至3/4，更佳為1/3至2/3。於反應器內，通常裝設有攪拌裝置。作為攪拌裝置，可舉出靜態攪拌裝置、動態攪拌裝置。作為動態攪拌裝置，可舉出最大混合(Max Blend)式攪拌裝置、具有旋轉配置於中央的縱型旋轉軸周圍之格子狀葉片的攪拌裝置、螺旋槳式攪拌裝置、螺桿式攪拌裝置等。從均勻混合性之觀點，該等之中，較佳為使用最大混合式攪拌裝置。

【0029】用以製造本發明之共聚物，使用分批式反應裝置來懸浮聚合之情形，選擇自由基聚合法之情形的聚合轉化率較佳為50至100質量%，更佳為70至99質量%。

又，使用連續流通式槽型反應器之情形，較佳為20至80質量%，更佳為30至70質量%，進一步較佳為35至65質量%。由於聚合轉化率為20質量%以上，有殘存的未反應單體之去除變得容易、由共聚物構成的成形體外觀變

得良好之傾向。由於聚合轉化率為70質量%以下，有聚合溶液之黏度變低、提高生產性之傾向。

【0030】於聚合結束後，必要時去除未反應單體等之揮發成分。除去方法未特別限制，但較佳為加熱脫除揮發。作為脫除揮發法，可舉出平衡閃蒸方式或絕熱閃蒸方式。藉絕熱閃蒸方式所進行的脫除揮發溫度較佳為200至280℃，更佳為220至260℃。利用絕熱閃蒸方式加熱樹脂之時間較佳為0.3至5分鐘，更佳為0.4至3分鐘，進一步較佳為0.5至2分鐘。若以該溫度範圍及加熱時間使其脫除揮發，則容易獲得著色少的共聚物。因為所去除的未反應單體能回收而再度使用於聚合反應。因為所回收的單體之黃色指數將有因回收操作時等所施加的熱而變高，所回收的單體較佳為利用適切之方法精製以減小黃色指數。

【0031】於本發明之成形體製造中，在不損害本發明效果之範圍內，亦可將其它聚合物混入本發明之共聚物而成形。作為如此之其它聚合物，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚降萘烯等之聚烯烴樹脂；乙烯系離子鍵聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、高衝擊苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等之苯乙烯系樹脂；甲基丙烯酸甲酯系聚合物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等之聚酯樹脂；耐綸6、耐綸66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙

烯-乙烯醇共聚物、聚乙縮醛、聚偏氟乙烯、聚胺甲酸乙酯、改性聚苯醚、聚苯硫醚、矽氧烷改性樹脂；丙烯酸橡膠、丙烯酸系熱塑性彈性體、矽氧烷橡膠；SEPS、SEBS、SIS等之苯乙烯系熱塑性彈性體；IR、EPR、EPDM等之烯烴系橡膠等。

【0032】本發明之成形體較佳為含有80質量%以上之本發明之共聚物者，更佳為含有90質量%以上。本發明之成形體之製造法未特別限定。可舉出藉由利用T模頭法(積層法、共擠出法等)、吹塑法(共擠出法等)、壓縮成形法、鼓風成形法、壓延機成形法、真空成形法、射出成形法(嵌入法、二色法、加壓法、抽芯(core back)法、三明治法等)等之熔融成形法及溶液澆鑄法等而成形本發明之共聚物或含有本發明之共聚物的成形用材料之方法。從生產性之速度、成本等之觀點，該等之中，較佳為T模頭法、吹塑法或射出成形法。

【0033】為了提高保存、搬運、或成形時之便利性，本發明之共聚物能作成丸粒等之形態。又，適合於獲得本發明之成形體，亦可進行數次之成形。例如，於成形本發明之共聚物而獲得丸粒狀之成形體後，能進一步地成形該丸粒狀之成形體而作成所要形狀之成形體。

【0034】於本發明之共聚物中，必要時亦可添加抗氧化劑、抗熱劣化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、潤滑劑、脫模劑、高分子加工助劑、抗靜電劑、難燃劑、染色顏料、光擴散劑、有機色素、褪光劑、及螢光物等之各種添加劑。相對於本發明之共聚物，該各種添加劑的摻

合量較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下，進一步較佳為4質量%以下。

各種添加劑可添加於製造共聚物時之聚合反應液中，亦可添加於藉由聚合反應所製造的共聚物中，亦可於成形體之製造時添加。

【0035】於氧存在下，抗氧化劑係對該單體構成的樹脂具有抗氧化劣化之效果者。例如，可舉出磷系抗氧化劑、阻礙酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等。該等抗氧化劑能單獨使用1種或組合2種以上而使用。其中，從抵抗因著色所導致的光學特性之劣化的效果之觀點，較佳為磷系抗氧化劑或阻礙酚系抗氧化劑，更佳為併用磷系抗氧化劑與阻礙酚系抗氧化劑。

併用磷系抗氧化劑與阻礙酚系抗氧化劑之情形，以質量比，磷系抗氧化劑之用量：阻礙酚系抗氧化劑之用量較佳為1：5至2：1，更佳為1：2至1：1。

【0036】作為磷系抗氧化劑，較佳為2,2-亞甲基雙(4,6-二(三級丁基)苯基)辛基亞磷酸酯(ADEKA公司製；商品名ADK STAB HP-10)、三(2,4-二(三級丁基)苯基)亞磷酸酯(BASF公司製；商品名IRGAFOS168)、3,9-雙(2,6-二(三級丁基)-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷(ADEKA公司製；商品名ADK STAB PEP-36)等。

【0037】作為阻礙酚系抗氧化劑，較佳為季戊四醇-四[3-(3,5-二(三級丁基)-4-羥基苯基)丙酸酯](BASF公司製；商品名IRGANOX1010)、十八基-3-(3,5-二(三級丁基

)-4-羥基苄基)丙酸酯(BASF公司製；商品名IRGANOX1076)等。

【0038】抗熱劣化劑，係藉由捕捉實質上無氧狀態下曝露於高熱時所產生的聚合物自由基，而能防止樹脂之熱劣化者。

作為該抗熱劣化劑，較佳為2-三級丁基-6-(3'-三級丁基-5'-甲基-羥基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名SUMILIZER GM)、2,4-二(三級戊基)-6-(3',5'-二(三級戊基)-2'-羥基- α -甲基苄基)苄基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名SUMILIZER GS)等。

【0039】紫外線吸收劑係具有吸收紫外線能力的化合物，被稱為主要具有將光能轉換成熱能之功能。

作為紫外線吸收劑，可舉出二苯甲酮類、苯并三唑類、三吡啶類、苯甲酸酯類、水楊酸酯類、氰基丙烯酸酯類、草酸苯胺化物類、丙二酸酯類、甲脒類等。該等可單獨使用1種或併用2種以上。

【0040】因為苯并三唑類抑制因紫外線照射所造成的著色等之光學特性降低的效果高，故較佳作為用於將本發明之膜應用於光學用途之情形的紫外線吸收劑。作為苯并三唑類，較佳為2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(BASF公司製；商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苄基乙基)酚(BASF公司製；商品名TINUVIN234)、2,2'-亞甲基雙[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-三級辛基酚](ADEKA公司製；LA-31)、2-(5-辛硫基-2H-苯并三唑-2-基)-6-三級丁基-4-

甲基酚等。

【0041】又，作為三吡類之紫外線吸收劑，可舉出2,4,6-三(2-羥基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三吡(ADEKA公司製；LA-F70)、或為其類似物之羥基苯基三吡系紫外線吸收劑(BASF公司製；TINUVIN477或TINUVIN460)、2,4-二苯基-6-(2-羥基-4-己氧基)-1,3,5-三吡等。

【0042】還有，欲特別有效地吸收380至400nm波長之情形，較佳為將國際公開第2011/089794號、國際公開第2012/124395號、日本特開2012-012476號公報、日本特開2013-023461號公報、日本特開2013-112790號公報、日本特開2013-194037號公報、日本特開2014-62228號公報、日本特開2014-88542號公報、及日本特開2014-88543號公報等所揭示的具有雜環構造之配位基的金屬錯合物作為紫外線吸收劑使用。

【0043】光安定劑係被稱為具有捕捉主要因光造成氧化所生成的自由基之功能的化合物。作為適合之光安定劑，可舉出具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物等之受阻胺類。

【0044】作為潤滑劑，例如，可舉出硬脂酸、山萹酸、硬脂醯胺、亞甲基雙硬脂醯胺、羥基硬脂酸甘油三酸酯、石蠟、酮蠟、辛醇、硬化油等。

【0045】作為脫模劑，可舉出鯨蠟醇、硬脂醇等之高級醇類；硬脂酸一甘油酯、硬脂酸二甘油酯等之甘油高級脂肪酸酯等。於本發明中，作為脫模劑，較佳為併用

高級醇類與甘油脂肪酸一酯。併用高級醇類與甘油脂肪酸一酯之情形，其比例未特別限制，但以質量比計，高級醇類之用量：甘油脂肪酸一酯之用量較佳為2.5：1至3.5：1，更佳為2.8：1至3.2：1。

【0046】作為高分子加工助劑，通常使用能藉由乳化聚合法而製造的具有0.05至0.5 μm 粒徑之聚合物粒子。該聚合物粒子可為由單一組成比及單一極限黏度之聚合物構成的單層粒子，又亦可為由組成比或極限黏度不同的2種以上之聚合物構成的多層粒子。其中，作為較佳者，可舉出在內層存在具有低極限黏度之聚合物層且在外層存在具有5dl/g以上之高極限黏度之聚合物層的2層構造之粒子。高分子加工助劑之極限黏度較佳為3至6dl/g。若極限黏度過小，有成形性之改善效果為低之傾向。若極限黏度過大，則有招致共聚物之成形加工性降低之傾向。

【0047】作為有機色素，較佳為使用具有將紫外線轉換成可見光線之功能的化合物。

【0048】作為光擴散劑或褪光劑，可舉出玻璃微粒、聚矽氧烷系交聯微粒、交聯聚合物微粒、滑石、碳酸鈣、硫酸鋇等。

【0049】作為螢光物，可舉出螢光顏料、螢光染料、螢光白色染料、螢光增白劑、螢光漂白劑等。

【0050】為本發明之成形體之一形態的膜，能藉由溶液澆鑄法、熔融澆鑄法、擠出成形法、吹塑成形法、鼓風成形法等而能製造。從透明性優越、具有被改善之韌

性、操作性優越、韌性與表面硬度及剛性之均衡性優越的膜之觀點，該等之中，較佳為擠出成形法。從擠出機所噴出的共聚物之溫度較佳設定為160至270℃，更佳為220至260℃。

【0051】從可獲得良好的表面平滑性、良好的鏡面光澤、低霧度的膜之觀點，擠出成形法之中，較佳為包含下述方法：熔融狀態下從T模頭擠出本發明之共聚物或由本發明之共聚物構成的成形材料，接著利用二個以上之鏡面輥或鏡面帶來將其夾持並成形。鏡面輥或鏡面帶較佳為金屬製。一對鏡面輥或鏡面帶之間的線壓較佳為10N/mm以上，更佳為30N/mm以上。

【0052】又，鏡面輥或鏡面帶之表面溫度較佳同為130℃以下。又，一對鏡面輥或鏡面帶係至少一側之表面溫度較佳為60℃以上。若設定成該表面溫度，則能以較自然放冷還快的速度冷卻從擠出機所噴出的本發明之共聚物或由本發明之共聚物構成的成形材料，容易製造表面平滑性優越且霧度低的膜。利用擠出成型所得之未拉伸膜之厚度較佳為10至300 μm 。於厚度100 μm 中，膜之霧度較佳為0.5%以下，更佳為0.3%以下。

【0053】亦可對於已形成膜狀之本發明之共聚物，實施拉伸處理。藉由拉伸處理而能獲得機械强度高、難以出現裂痕之膜。拉伸方法未特別限定，可舉出同時雙軸拉伸法、逐次雙軸拉伸法、管狀拉伸法等。從能均一拉伸而可獲得高的強度膜之觀點，拉伸時之溫度下限係較共聚物之玻璃轉移溫度還高10℃之溫度；拉伸時之溫

度上限係較共聚物之玻璃轉移溫度還高 40°C 之溫度。通常拉伸係以100至5000%/分鐘進行。於拉伸後，藉由進行熱固定而能獲得熱收縮少的膜。拉伸後之膜厚較佳為10至 $200\mu\text{m}$ 。

【0054】由於本發明之成形體之一形態的膜係透明性、耐熱性為高，因此適合於光學用途，特別適合於偏光鏡保護膜、液晶保護板、攜帶型資訊終端之表面材、攜帶型資訊終端之顯示窗保護膜、導光膜、各種顯示器之前向面板用途。

[實施例]

【0055】以下，將根據實施例及比較例而更具體說明本發明，但本發明並不受下列實施例所限定。還有，物性值等之測定係藉由以下之方法而實施。

【0056】

(重量平均分子量、數目平均分子量、分子量分布)

作為洗提液係使用四氫呋喃、作為管柱係使用串聯2根TOSOH股份有限公司製之TSK gel SuperMultipore HZM-M與SuperHZ4000者。作為GPC裝置係使用具備微差折射率檢測器(RI檢測器)之TOSOH股份有限公司製之HLC-8320(產品編號)。使測定對象之聚合物或共聚物4mg溶解於四氫呋喃5ml中而製作試料溶液。將管柱烘箱之溫度設定為 40°C ，以洗提液流量 $0.35\text{ml}/\text{分鐘}$ 注入試料溶液 $20\mu\text{l}$ 來測定層析。利用GPC測定分子量400至5,000,000之範圍內的標準聚苯乙烯10點，作成顯示滯留時間與分子量關係之檢量線。根據該檢量線而決定重量

平均分子量(Mw)及數目平均分子量(Mn)，又求出分子量分布(Mw/Mn)。

【0057】

(玻璃轉移溫度)

根據 JIS K7121，使用微差掃描熱量測定裝置(島津製作所製、DSC-50(產品編號))，將聚合物或共聚物一次升溫至 270℃，接著冷卻至室溫，之後，以 10℃/分鐘使其從室溫升溫至 270℃ 之條件來測定 DSC 曲線。將從第 2 次升溫時所測定的 DSC 曲線求得的中間點玻璃轉移溫度設為在本發明之玻璃轉移溫度。

【0058】

(全光線穿透率)

進行聚合物或共聚物之熱加壓成形而獲得 50mm×50mm×厚度 3.2mm 之試驗片(A)。根據 JIS K7361-1，使用霧度計(村上色彩研究所製、HM-150)測定試驗片(A)之全光線穿透率。

【0059】

(¹H-NMR 測定)

在合成例所合成的化合物之構造確認、或是實施例或比較例的共聚物中之共聚合組成係利用 ¹H-NMR 實施。¹H-NMR 光譜係使用核磁共振裝置(Bruker 公司製 ULTRA SHIELD 400 PLUS)，相對於試料 10mg 而將重氫化氫仿 1ml 作為溶劑使用，以於室溫下、累計次數 64 次之條件測定。

【0060】

(彎曲彈性模數)

進行聚合物或共聚物之熱加壓成形而獲得80mm×10mm×厚度4.0mm之試驗片(B)。根據JIS K7171，使用高壓釜(股份有限公司島津製作所製)而實施在23℃之3點彎曲，測定彈性模數。

【0061】

(飽和吸水率)

進行聚合物或共聚物之熱加壓成形而獲得80mm×10mm×厚度4.0mm之試驗片(B)。在50℃、667Pa(5mmHg)之環境中，使其乾燥3天而獲得全乾試驗片。測定全乾試驗片之質量W0。之後，使全乾試驗片浸漬於溫度23℃之水中，放置2個月。從水拉起後，測定試驗片之質量W1。藉由下式而算出飽和吸水率(%)。

$$\text{飽和吸水率} = \{(W1 - W0) / W0\} \times 100$$

【0062】

(鉛筆硬度)

進行聚合物或共聚物之熱加壓成形而獲得50mm×50mm×厚度3.2mm之試驗片(A)。所得之試驗片(A)之鉛筆硬度測定係根據JIS K5600-5-4，以0.75Kg載重測出。

【0063】

(熱分解溫度)

氮氣環境中，根據JIS K7120而以10℃/分鐘之升溫速度進行聚合物或共聚物之熱質量分析(TG)。以250℃下之重量作為原點，將減少1%重量之溫度設為熱分解溫度。

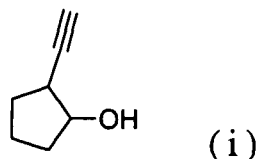
將島津製作所製之TGA-50(產品編號)作為測定裝置使用。

【0064】 < 合成例 1 >

2-乙炔基環戊醇 (i) 之合成

將乙炔鋰乙二胺配位化合物 163g(1.80mol)進料於已設置溫度計、攪拌裝置、滴液漏斗及氮氣導入管之 10L 四口燒瓶中，從滴液漏斗流入二甲基亞碲 5L。接著，以能維持內溫 40°C 以下之速度滴入環氧環戊烷 126g(1.50mol)。於滴入結束後，將內溫升溫至 75°C 之後，加熱攪拌 4 小時。將該反應液冷卻至 25°C 之後，從滴液漏斗添加飽和氯化銨水溶液 0.5L 及飽和食鹽水 2L。利用 2L 之二丙基醚 2 次萃取所得之混合液之後，減壓下濃縮有機層。藉由矽膠管柱層析精製該濃縮液而獲得 2-乙炔基環戊醇 107g(0.98mol){收率 65%}。

【0065】



【0066】測定所得之精製物(2-乙炔基環戊醇)之¹H-NMR後，¹H-NMR圖係如下所示。

¹H-NMR(400MHz、CDCl₃、TMS、ppm)δ: 4.0-4.4(1H, m)、3.1(1H, s)、2.4-2.8(1H, m)、2.1(1H, d, J=2.6Hz)、1.4-2.3(6H, m)

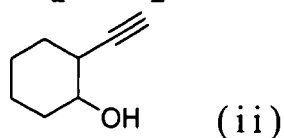
【0067】 < 合成例 2 >

2-乙炔基環己醇 (ii) 之合成

除了使用環氧環己烷 147g(1.50mol)來取代環氧環戊烷 126g(1.50mol)之外，實施與合成例 1 同樣的反應操作，

獲得 2-乙炔基環己醇 130g(1.05mol){收率 70%}。

【0068】



【0069】測定所得之精製物(2-乙炔基環己醇)之¹H-NMR後，¹H-NMR圖係如下所示。

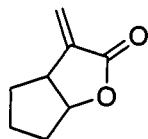
¹H-NMR(400MHz、CDCl₃、TMS、ppm)δ：
3.48-3.42(1H, m)、2.28(1H, s)、2.23-2.15(1H, m)、
2.14(1H, d, J=2.4Hz)、2.03-1.11(8H, m)

【0070】<合成例 3>

六氫-3-亞甲基-2*H*-環戊[*b*]呋喃-2-酮(iii)之合成

將在合成例 1 所得之 2-乙炔基環戊醇 63.3g(575mmol)、乙腈 2500ml、氯化鉀 39.3g(222mmol)、氯化錫(II)41.8g(221mmol)及三正丁基膦 90.3g(446mmol)進料於已設置攪拌裝置、溫度計、氣體導入管及排氣管之 5000ml 高壓釜中。從氣體導入管導入一氧化碳而加壓至 0.8MPa。持續因一氧化碳所造成的加壓，在 75℃ 加熱攪拌 15 小時。於冷卻至 25℃ 後，從排氣管排出一氧化碳。將水 1.7L 及乙酸乙酯 5L 添加於所得之反應混合物內之後，使用矽藻土過濾。將該濾液分液，於減壓下濃縮所得之有機層。使用矽膠管柱層析精製該濃縮液，獲得六氫-3-亞甲基-2*H*-環戊[*b*]呋喃-2-酮(以下稱 MCPBL)27.0g(196mmol){收率 34%}。

【0071】



(iii)

【0072】測定所得之精製物(六氫-3-亞甲基-2*H*-環戊[b]呋喃-2-酮)之¹H-NMR後，¹H-NMR圖係如下所示。

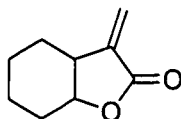
¹H-NMR(400MHz、CDCl₃、TMS、ppm)δ：6.05(1H, d, J=3Hz)、5.45(1H, d, J=4 Hz)、3.71(1H, m)、2.62(1H, m)、2.42-1.20(6H, m)

【0073】<合成例4>

六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-苯并呋喃酮(iv)

除了使用在合成例2所得之2-乙炔基環己醇71.4g(575mmol)來取代2-乙炔基環戊醇63.3g(575mmol)之外，實施與合成例3同樣之操作，獲得六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-苯并呋喃酮(以下稱MCHBL)33.3g(219mmol){收率38%}。

【0074】



(iv)

【0075】測定所得之精製物(六氫-3-亞甲基-2(3*H*)-苯并呋喃酮)之¹H-NMR後，¹H-NMR圖係如下所示。

¹H-NMR(400MHz、CDCl₃、TMS、ppm)δ：6.06(1H, d, J=3Hz)、5.39(1H, d, J=3Hz)、3.72(1H, m)、2.45(1H, m)、2.41-1.33(8H, m)

【0076】<實施例1>

將已使其充分乾燥的攪拌裝置之耐壓容器內進行氮氣置換。相對於甲苯15質量份，將甲基丙烯酸甲酯47.4

質量份、在合成例4所得之MCHBL 12質量份、正辛基硫醇0.0825質量份進料於該耐壓容器內。

於利用氮氣充分置換耐壓容器後，一面攪拌一面升溫至140℃。將已溶解於甲苯1質量份之二(三級丁基)過氧化物(日本油脂製：Perbutyl D)0.00188質量份全量添加於該耐壓容器內而開始聚合。從聚合開始起4小時後，冷卻至室溫而停止聚合。將甲苯50質量份添加於所得之溶液中，於稀釋後，注入甲醇4000質量份來使固形物析出。過濾析出固形物，充分乾燥後獲得共聚物(A1)26質量份。於測定共聚物(A1)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為85.9質量%、源自MCHBL的構造單元之含量為14.1質量%。共聚物(A1)係重量平均分子量(Mw)為204,000、分子量分布(Mw/Mn)為2.27。將其它評估結果顯示於表1。

【0077】 < 實施例 2 >

相對於甲苯15質量份，除了將甲基丙烯酸甲酯29.4質量份、在合成例4所得之MCHBL 30質量份、正辛基硫醇0.0375質量份進料於該耐壓容器內之外，與實施例1同樣地進行而獲得共聚物(A2)23質量份。於測定共聚物(A2)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為57.5質量%、源自MCHBL的構造單元之含量為42.5質量%。共聚物(A2)係重量平均分子量(Mw)為222,000、分子量分布(Mw/Mn)為2.33。將其它評估結果顯示於表1。

【0078】 < 實施例 3 >

相對於甲苯15質量份，除了將甲基丙烯酸甲酯17.4

質量份、在合成例4所得之MCHBL 42質量份、正辛基硫醇0.0825質量份進料於該耐壓容器內之外，與實施例1同樣地進行而獲得共聚物(A3)28質量份。測定共聚物(A3)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為36.4質量%、源自MCHBL的構造單元之含量為63.6質量%。共聚物(A3)係重量平均分子量(Mw)為171,000、分子量分布(Mw/Mn)為2.39。將其它評估結果顯示於表1。

【0079】 < 實施例 4 >

相對於甲苯50質量份，除了將甲基丙烯酸甲酯42質量份、在合成例4所得之MCHBL 7.5質量份、正辛基硫醇0.040質量份進料於該耐壓容器內之外，與實施例1同樣地進行而獲得共聚物(A4)21質量份。於測定共聚物(A4)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為83.5質量%、源自MCHBL的構造單元之含量為16.5質量%。共聚物(A4)係重量平均分子量(Mw)為120,000、分子量分布(Mw/Mn)為1.91。將其它評估結果顯示於表1。

【0080】 < 實施例 5 >

除了進料在合成例3所得之MCPBL來取代MCHBL之外，與實施例1同樣地進行而獲得共聚物(A5)24質量份。於測定共聚物(A5)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為84.7質量%、源自MCPBL的構造單元之含量為15.3質量%。共聚物(A5)係重量平均分子量(Mw)為220,000、分子量分布(Mw/Mn)為2.21。將其它評估結果顯示於表1。

【0081】 < 實施例 6 >

除了進料在合成例3所得之MCPBL來取代MCHBL之外，與實施例2同樣地進行而獲得共聚物(A6)19質量份。於測定共聚物(A6)之¹H-NMR後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為55.2質量%、源自MCPBL的構造單元之含量為44.8質量%。共聚物(A6)係重量平均分子量(Mw)為276,000、分子量分布(Mw/Mn)為2.19。將其它評估結果顯示於表1。

【0082】 < 實施例7 >

將已使其充分乾燥的攪拌裝置之耐壓容器內進行氮氣置換。相對於甲苯15質量份，將苯乙烯47.4質量份、在合成例4所得之MCHBL 12質量份進料於該耐壓容器內。

於利用氮氣充分置換耐壓容器後，一面攪拌一面升溫至130℃。將已溶解於甲苯1質量份之二(三級丁基)過氧化物(日本油脂製：Perbutyl D)0.0021質量份全量添加於該耐壓容器內而開始聚合。從聚合開始起3小時後，冷卻至室溫而停止聚合。將甲苯50質量份添加於所得之溶液中，於稀釋後，注入甲醇4000質量份來使固形物析出。過濾析出固形物，充分乾燥後獲得共聚物(A7)15質量份。於測定共聚物(A7)之¹H-NMR後，源自苯乙烯的構造單元之含量為66.3質量%、源自MCHBL的構造單元之含量為33.7質量%。共聚物(A7)係重量平均分子量(Mw)為111,100、分子量分布(Mw/Mn)為2.13。將其它評估結果顯示於表1。

【0083】 < 實施例8 >

相對於甲苯 15 質量份，除了將苯乙烯 29.4 質量份、在合成例 4 所得之 MCHBL 30 質量份進料於該耐壓容器內之外，與實施例 7 同樣地進行而獲得共聚物 (A8) 17 質量份。於測定共聚物 (A8) 之 $^1\text{H-NMR}$ 後，源自苯乙烯的構造單元之含量為 37.0 質量%、源自 MCHBL 的構造單元之含量為 63.0 質量%。共聚物 (A8) 係重量平均分子量 (M_w) 為 143,500、分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.06。將其它評估結果顯示於表 1。

【0084】 < 比較例 1 >

相對於甲苯 17.5 質量份，除了將甲基丙烯酸甲酯 69.3 質量份、正辛基硫醇 0.084 質量份進料於該耐壓容器內且不進料 MCHBL 之外，與實施例 2 同樣地進行而獲得共聚物 (B1) 33 質量份。於測定共聚物 (B1) 之 $^1\text{H-NMR}$ 後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為 100 質量%。共聚物 (B1) 係重量平均分子量 (M_w) 為 176,000、分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.02。將其它評估結果顯示於表 1。

【0085】 < 比較例 2 >

除了進料 α -亞甲基- γ -丁內酯 (東京化成工業公司製) (以下簡稱爲 MBL) 來取代 MCHBL 之外，與實施例 2 同樣地進行而獲得共聚物 (B2) 23 質量份。於測定共聚物 (B2) 之 $^1\text{H-NMR}$ 後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為 41.7 質量%、源自 MBL 的構造單元之含量為 58.3 質量%。共聚物 (B2) 係重量平均分子量 (M_w) 為 544,000、分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.50。還有，由於共聚物 (B2) 不溶解於 THF 中，溶解於 DMF 溶劑中，利用 DMF 溶劑之 GPC 測定 M_w 及

Mw/Mn。將其它評估結果顯示於表 1。

【0086】 < 實施例 9 >

將已使其充分乾燥的攪拌裝置之耐壓容器內進行氮氣置換。室溫下，將甲苯 100g、1,1,4,7,10,10-六甲基三乙炔四胺 1.4g(6.0mmol)、濃度 0.45M 之異丁基雙(2,6-二(三級丁基)-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液 29.7g(17mmol)、及濃度 1.3M 之二級丁基鋰溶液(溶劑：環己烷 95 質量%、正己烷 5 質量%)4.5g(5.7mmol)進料於該耐壓容器內。一面攪拌一面在 20℃ 下，歷經 30 分鐘滴入已蒸餾精製的甲基丙烯酸甲酯 10g 與在合成例 4 所得之 MCHBL 10g 之混合物。於滴入結束後，在 20℃ 攪拌 90 分鐘。

將甲苯 100g 添加於所得之溶液中，再稀釋。接著，將該稀釋液注入甲醇 2kg 中來使固形物析出。過濾析出固形物，充分乾燥後獲得共聚物(A9)16 質量份。於測定共聚物(A9)之 ¹H-NMR 後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單元之含量為 60.6 質量%、源自 MCHBL 的構造單元之含量為 39.4 質量%。共聚物(A9)係重量平均分子量(Mw)為 4,800、分子量分布(Mw/Mn)為 1.31。將其它評估結果顯示於表 2。

【0087】 < 比較例 3 >

除了使用甲基丙烯酸甲酯 20g 來取代甲基丙烯酸甲酯 10g 與在合成例 4 所得之 MCHBL 10g 之混合物之外，與實施例 9 同樣地進行而獲得聚合物(B3)17 質量份。於測定聚合物(B3)之 ¹H-NMR 後，源自甲基丙烯酸甲酯的構造單

元之含量為100質量%。聚合物(B3)係重量平均分子量(Mw)為4,000、分子量分布(Mw/Mn)為1.28。將其它評估結果顯示於表1。

【0088】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2
共聚物組成(質量%)											
以式(1)所代表的單體	MCHBL	14.1	42.5	63.6	16.5			33.7	63.0		
	MCPBL					15.3	44.8				
其它單體	MMA	85.9	57.5	36.4	83.5	84.7	55.2			100	41.7
	St							66.3	37.0		
	MBL										58.3
共聚物分子量											
重量平均分子量	g/mol	204,000	222,000	171,000	120,000	220,000	276,000	111,100	143,500	176,000	544,000
Mw/Mn		2.27	2.33	2.39	1.91	2.21	2.19	2.13	2.06	2.02	2.50
共聚物物性值											
玻璃轉移溫度	°C	137	192	244	145	136	190	146	203	120	158
彎曲彈性模數	MPa	3300	3500	3500	3400	3300	3500	3800	4000	3100	4700
全光線穿透率	%	92	92	91	92	92	92	91	91	92	92
吸水率	%	2.3	2.8	3.3	2.4	2.4	3.0	1.1	2.0	1.9	4.1
鉛筆硬度		3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
熱分解溫度	°C	325	330	338	318	310	334	343	362	326	313

【0089】 [表 2]

		實施例 9	比較例 3
		A9	B3
共聚物組成(質量%)			
以式(1)所代表的單體	MCHBL	39.4	
其它單體	MMA	60.6	100
共聚物分子量			
重量平均分子量	g/mol	4,800	4,000
Mw/Mn		1.31	1.28
共聚物物性值			
玻璃轉移溫度	°C	137	74

由表 1 可得知，含有源自以式 (1) 所代表的單體之構造單元的任一種共聚物之耐熱性皆高。從實施例 2 與比較例 2 可得知，相較於經共聚合以往所習知的 MBL 之共聚物，其不僅耐熱性為高，吸水率也為低。

從實施例可得知，以式 (1) 所代表的單體系與 MMA 或苯乙烯之共聚合性佳。

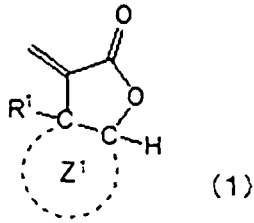
從實施例可得知，以式 (1) 所代表的單體不僅能自由基聚合也能陰離子聚合，因此能選擇適合所欲之共聚物類型的各式各樣之製造方法。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種共聚物，其特徵為由源自以下式(1)所代表的單體之構造單元、與源自其它單體(A)之構造單元構成：



(式(1)中， Z^1 環係表示與 γ -丁內酯上之2個碳原子所共同形成的在任意位置可具有氧原子的碳數3至10之環構造； R^1 係表示氫原子或碳數1至10之烷基)。

2. 如請求項1之共聚物，其中其它單體(A)至少含有甲基丙烯酸酯。
3. 如請求項1或2之共聚物，其中含有12至70質量%之源自以式(1)所代表的單體之構造單元。
4. 一種成形體，其係含有如請求項1至3中任一項之共聚物。