

公告本

申請日期	88.7.23
案 號	88112537
類 別	1087265/0, 100/12, 1022266

A4
C4

505663

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	丙烯酸系聚合物組合物
	英 文	ACRYLIC POLYMER COMPOSITION
二、發明 人 創作	姓 名	1.夫瑞瑟 I M 2.羅伯森 G
	國 籍	1-2.均英國
	住、居所	1.英國柯利夫蘭郡亞姆市聖尼邱拉斯葛登思路17號 2.英國柯利夫蘭郡比林罕市潘朵柯瑞思仙特路29號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商卜內門洋鹼公司
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦市西南一區米爾本卜內門大廈
	代 表 人 姓 名	莎拉 希拉蕊 瑪格麗特 吉伯森

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

英國 1998 年 7 月 21 日 9815730.8 ☐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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

本發明係關於抗磨聚合物組合物及其製造方法。

丙烯酸系板片材料廣泛用於建築及上光，製成各種成形製品，如浴器、水槽、虛空體和噴淋盤。應用於此丙烯酸片一般需要盡可能高的抗磨性。改良丙烯酸系表面抗磨普遍使用這樣一種方法，即將抗磨塗料塗於丙烯系片的表面上。一般以塗料溶液塗覆丙烯酸系片，然後固化，例如，通過照射(UV)，溶劑蒸發或加熱方法固化。例如，歐洲專利第A-571808號揭示了包含丙烯酸系聚合物載體和聚合及紫外(UV)成網抗磨塗料的抗煙霧膜，板及製品，其抗磨塗料含丙烯酸系單體及親水金屬氧化物。塗料內提供抗磨性能的組分據認為是鈦、氧化鋁和鋁的化合物。雖然抗磨塗層能增強丙烯酸系表面的抗磨性能，但使用成形(如熱成形)丙烯酸系片會受到塗層相對非彈性性質的限制，表面變形會引起塗層龜裂。一般塗覆技藝需要兩個操作步驟：聚合成片，隨後塗層和固化抗磨調配物。在實施中，通常需要潔淨的室內環境，以保證沒有塵埃顆粒進入表面層。因此，以一步方法提供抗磨製品具有重量的製造優勢。

眾所周知，可固化丙烯酸系組合物含有高比例的礦物填充劑，如氧化矽或氧化鋁顆粒。此等組合物一般用於製成製品，如與適當的熱引發劑混合，抽到熱模上固化，形成固體和非撓性不透明模製品，如廚房水槽或車間水槽。與未填充熱成形丙烯酸系片比較，此類製品一般具有相當高的抗磨性。以極低含量的類似填充劑加入丙烯酸系片材會得到一定抗磨性能，但製成的聚合物有光霧，而且具有不

五、發明說明(2)

良的光學性質。

本發明的目的就是提供一種丙烯酸系製品，該製品比未加填料的丙烯酸系材料更具有較佳的抗磨性，且以其可接受的光學特性應用於某些典型片材。

因此本發明一方面提供了一種丙烯酸系組合物，其包括至少70%重量/重量的至少一種可聚合丙烯酸系單體殘基、0.2-5%重量/重量的細碎化合物(包括至少一種氧化物，選自矽、鈦、鋯和鋁的氧化物)以及0.2-25%重量/重量的至少一種連接化合物，該連接化合物能與該可聚合丙烯酸系單體溶混，且能夠結合氧化物的表面。

本發明第二方面提供了一種可聚合組合物，其包括至少70%重量/重量的至少一種可聚合丙烯酸系單體、0.2-5%重量/重量的細碎化合物(包括至少一種氧化物，選自氧化矽、氧化鈦、氧化鋯和氧化鋁)以及0.2-25%重量/重量的至少一種連接化合物，該連接化合物能與該可聚合丙烯酸系化合物溶混，且能夠結合到氧化物表面。

第三方面，本發明提供了一種形成丙烯酸系組合物之方法，其包括以下步驟：

(a)使：

(i) 70-99.5%重量/重量的可聚合丙烯酸系單體或聚合物溶於可聚合丙烯酸系單體之溶液與

(ii) 0.5-30%重量/重量之懸浮液混合，其中懸浮液包括20-50%重量/重量的細碎化合物(選自矽、鈦、鋯或鋁的氧化物)和50-80%的至少一種連接化合物(連接

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

化合物能與該可聚合丙烯酸系化合物溶混，且能夠結合氧化物表面)：

- (b)向該混合物加入一定量一種或多種足以在所用條件下引發丙烯酸系單體聚合的引發劑；以及
- (c)使丙烯酸系單體聚合。

雖然已知塗料組合物(如甲基丙烯酸羥乙酯)中使用膠態氧化矽顆粒懸浮液，在丙烯酸系表面上提供了抗磨塗層，但卻出乎意料地發現，同未改良聚合物比較，在聚合前向製造丙烯酸系聚合物使用的單體加入含抗磨組分之組合物，產生了具有良好光學性能的聚合物，同時亦改良了抗磨性能。

可聚合丙烯酸系單體為(烷基)丙烯酸和烷基丙烯酸酯，包括官能化單體，如羥基、鹵或胺官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體。單體較佳包括一種或多種丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸或甲基丙烯酸，如丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、羥乙酯、丁酯、2-乙基己酯、環己酯或苯酯。丙烯酸系材料較佳包括甲基丙烯酸甲酯的均聚物或共聚物(包括80-10%的甲基丙烯酸甲酯殘基以及0-20%選自上列材料的丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯。

較佳有至少一種連接化合物能與丙烯酸系單體溶混，且較佳含有至少一種可與丙烯酸系單體共聚的官能團，如丙烯酸酯官能團或甲基丙烯酸酯官能團。當存在多於一種官能性丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團時，該連接化合物能夠在丙烯酸系聚合物中提供交聯位置。連接化合物亦能結合

五、發明說明 (4)

氧化物表面，這一目的可方便地使用含極性基團(如具有羥基官能度)完成。雖然尚可使用其它化合物，但該化合物較佳為含羥基或其它極性基團的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物。適用的化合物包括甲基丙烯酸羥乙酯(HEMA)、己二醇二丙烯酸酯、三丙基乙二醇甲基丙烯酸酯、乙二醇單丙醚、3-胺丙基三甲氧基矽烷和乙醇胺及其混合物。某些化合物可適當發揮連接化合物的作用，儘管在某些應用時具有一些缺陷；如在需要純淨製品時，不適於使用有色化合物或在組合物製造條件下顯出顏色的化合物或以其製成的任何製品。

細碎氧化物較佳具有介於1和50毫微米之間的平均顆粒大小，介於5和35毫微米之間更佳。其在組合物中以0.2-5重量%存在，0.5至3重量%更佳。一種較佳的氧化物為膠態二氧化矽。氧化物較佳在連接化合物中形成分散體，加到丙烯酸系單體或聚合物/單體溶液。適用於提供抗磨塗層塗料組合物的分散體係自商業上獲得。商業上適用的分散體實例包括 HIGHLINK(商標)化合物，從克萊瑞恩(Clariant)公司得到，如 Highlink OG 100-30。該連接化合物對該細碎氧化物之重量比較佳在1：1至5：1範圍內，2：1至4：1重量比更佳。分散體較佳以0.2-10重量%存在於可聚合組合物中，2至8重量%更佳。

丙烯酸系組合物可以習用游離基，陰離子或其它聚合技術製造，如以本體、溶液或懸浮體加入適當的引發劑和(視需要)鏈轉移劑和/或其它添加劑，如交聯添加劑、填

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (5)

充劑、顏料、增塑劑、抗沖擊改良劑和穩定劑等。因此，通過引發聚合反應使單體聚合，一般將加入的引發劑活化及保持適當的條件(如高溫、高壓等)，直到完成所需要的聚合度。該方法已為此藝所熟知，且在技藝上存在大量此類方法。在一種較佳的選擇中，使用了游離基聚合，如以整體聚合過程用於所熟知的池鑄方法製造高分子量丙烯酸系片，其中可聚合單體(之混合物)與(視需要)溶於其中的聚合物形成漿，再與引發劑或引發劑混合物及其它添加劑混合，填入以墊片分離兩個玻璃的縫隙，或填入袋或其它模中。隨後熱引發聚合反應，使聚合物形成及高溫熟化。本發明之丙烯酸系組合物可製成適於成形(熱成形)的片，製成粉末或擠壓成丸，當需要粉末或丸狀化合物時，聚合物之聚合方法可選用懸浮聚合、溶液聚合、或將整體聚合產物粉碎或製丸。懸浮或溶液聚合製造丙烯酸系聚合物之方法為技藝上所熟知，無需進一步描述。

本發明係以下實例參考說明。

實例1 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)鑄片之製備

將包含 2,2-偶氮雙異丁腈(AIBN)(0.08 重量%)、HIGHLINK(商標)OG 100-30(自 Clariant公司購得)(2.5重量%)[13-30毫微米顆粒大小的膠態氧化矽在甲基丙烯酸羥乙酯(HEMA)中的30重量%分散體]與餘量的組合物[以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶於甲基丙烯酸甲酸(MMA)之溶液組成的標準PMMA漿]之混合物用高剪切混合機在最大設定混合1分鐘。將該混合物放入一個池中，該池包括以非

五、發明說明 (6)

金屬墊片分離成3.2毫米間隔的兩塊玻璃片。將該池密封，在45℃浸浴20小時。將混合物在60℃後固化2小時，接著於80℃固化2小時，隨後以0.5℃/分鐘的加熱速率上升至118℃，且在118℃保持1小時。然後將池冷卻，移出玻璃片，脫出得到的PMMA鑄片。

將33毫米直徑的圓形磨蝕盤貼於50平方毫米的PMMA鑄模樣品表面，在180轉/分分別於1、10和20牛頓(N)負荷力磨蝕60秒，該磨蝕盤以氧化鋁結合於樹脂纖維中(從3M公司得到的“ROLOC FINE GREEN”)。根據ASTM D1925-76(美國材料試驗學標準)方法，在磨蝕處理前及處理後用分光光度計測定光透射和光霧，評定各樣品的抗磨性能。結果如表中所示。

實例 2

如實例1所述，只在配方中使用0.5%的Highlink(商標)，製造PMMA鑄片。檢驗如前，在20牛頓負荷力下進行。

實例 3 (比較性) 製備塗覆的PMMA樣品

將3毫米厚PMMA鑄片樣品塗以HIGHLINK OG 100-30和0.2%重量/重量的AIBN引發劑，塗成100、50、24和12微米濕厚度。得到的塗層在基底上黏附不佳，顯示明顯的龜裂，因此未作檢驗。為改良塗層性能，將三官能脂肪族聚酯胺基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物[Craynor(商標)929，從克雷維利(Cray Valley)公司得到]在己二醇二丙烯酸酯中稀釋至50重量%，於塗覆前加入2%%重量/重量的光引發劑[Darocur(商標)1173]。在工業用UV塗覆裝置中將塗層塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

成4微米濕厚度，在紫外(UV)燈下固化。檢驗塗覆的樣品，如實例1方法所述。結果顯示，抗磨性能與實例1和實例2具有可比性。

實例4(比較性)

將50平方毫米標準鑄製PMMA樣品以UVECRYL(商標)29203(UCB樹脂)[一種紫外可固化脂肪族胺基甲酸乙酯丙烯酸酯抗磨塗料]塗覆為4微米濕厚度製備，磨蝕塗覆表面。如實例1所述方法測定光學性能。結果顯示本發明之PMMA至少與用“UVECRYL 29203”塗層PMMA在抗磨性能方面具有可比性。

實例5(比較性)

將50平方毫米未改良鑄製PMMA樣品(即聚合PMMA漿不存在氧化物)磨蝕，如實例1所述方法測定光學性能。結果顯示，本發明樣品的抗磨性能優於未改良PMMA，在所有負荷水平下，光透射大於而光霧少於未改良PMMA。

實例6(比較性)

以溶於MMA的PMMA漿與分散於MMA的方英石氧化矽(平均顆粒大小：6微米)淤漿混合，鑄製PMMA樣品，即不存在本發明之連接化合物。淤漿用量使氧化矽佔全部丙烯酸系混合物的0.75%%重量/重量總濃度。如前所述，引發混合物聚合。將得到的丙烯酸系聚合物樣品磨蝕，測試，如實例1所述。結果顯示，該材料較它材料更具有相當高的光霧值，而且磨蝕使光透射和光霧降級。

五、發明說明 (8)

	光透射				光霧			
負荷(牛頓)	0	1	10	20	0	1	10	20
實例1	90.4	88.8	87.3	85.9	1.6	9.7	13.5	16.6
實例2	92.3			83.5	0.7			24.5
實例3(比較性)	92.1	90.0	89.1	84.2	0.4	6.0	13.0	22.7
實例4(比較性)	92.1	88.9	85.9	84.5	0.1	8.5	10.0	27.0
實例5(比較性)	92.4	86.7	80.9	82.5	0.2	19.9	34.9	31.6
實例6(比較性)	87.0		85.3	81.1	15.7		21.9	36.9

實例 7 樣品之熱成形

實例 1、3 和 5 之 PMMA 片係通過置於模和片裝置於 180℃ 電烘箱預加熱 30 分鐘進行(熱)成形。將二級旋轉真空泵附接到模上，且應用最大真空度。熱成形完成時，使設備在真空下冷卻，直到 PMMA 表面溫度降至 80℃ 或 80℃ 以下。模製品從模取出。實例 1 和實例 5 的模製外觀滿意，而未完全變形和龜裂的實例 3 的模製外觀可見到表面變形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 丙烯酸系聚合物組合物)

一種抗磨性丙烯酸系組合物，其包括至少70%重量/重量的至少一種可聚合丙烯酸系單體殘基、0.2-5%重量/重量的細碎化合物(包括至少一種氧化物，選自矽、鈦、鋯和鋁的氧化物)以及0.2-25%重量/重量的至少一種連接化合物(其與可聚合丙烯酸系單體溶混，且能夠連接氧化物的表面。該丙烯酸系組合物可以熱成型，同時仍保持表面抗磨性能。

英文發明摘要 (發明之名稱： ACRYLIC POLYMER COMPOSITION)

An abrasion resistant acrylic composition comprises at least 70% w/w of the residues of at least one polymerisable acrylic monomer, 0.2 - 5% w/w of a finely divided compound comprising at least one oxide selected from silicon, titanium, zirconium and aluminium oxides, and 0.2 - 25% w/w of at least one linking compound which is miscible with said polymerisable acrylic monomer and which is capable of bonding to the surface of the oxide compound. The acrylic composition may be thermoformed whilst retaining its abrasion resistant surface properties.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂
線

91年7月1日

六、申請專利範圍

公 告 本

1. 一種未塗覆且未充填之丙烯酸聚合物製品，其係衍生自一丙烯酸系組合物，其包括至少70%重量/重量的至少一種可聚合丙烯酸系單體殘基，0.2-5%重量/重量的細碎化合物，其包括至少一種選自由氧化矽、氧化鈦、氧化鋇及氧化鋁所組成之群之氧化物，以及0.2-25%重量/重量的至少一種連接化合物，其能與該可聚合丙烯酸系化合物溶混，且能結合至氧化物之表面，其中該組合物係排除70%重量/重量之可聚合丙烯酸系單體之量。
2. 根據申請專利範圍第1項之製品，其中該連接化合物含有至少一種可與丙烯酸系單體共聚的官能基團，以及能結合到氧化物表面的極性基團。
3. 根據申請專利範圍第2項之製品，其中該連接化合物包括一種單官能或多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物，其額外含有極性羰基。
4. 根據申請專利範圍第3項之製品，其中該連接化合物係選自甲基丙烯酸羥乙酯、己二醇二丙烯酸酯或三丙基乙二醇甲基丙烯酸酯。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之製品，其中該細碎氧化物為膠態二氧化矽。
6. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之製品，其中該細碎氧化物具有介於1和50毫微米之間的平均顆料大小。
7. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之製品，其中該連接化合物對該細碎氧化物之重量比較佳在1：1至5：1範圍內。

審議委員明示，本案修正後之公告變更原實質內容

裝
訂
線

六、申請專利範圍

8. 一種未塗覆且未充填之丙烯酸聚合物製品，其係衍生自一可聚合組合物，其包括至少70%重量/重量的至少一種可聚合丙烯酸系單體，0.2-5%重量/重量的細碎化合物，其包括至少一種選自由氧化矽、氧化鈦、氧化鋯和氧化鋁所組成之群之氧化物，以及0.2-25%重量/重量的至少一種連接化合物，其能與該可聚合丙烯酸系化合物混溶，且能結合氧化物之表面，其中該組合物係排除70%重量/重量之可聚合丙烯酸系單體之量。
9. 一種形成丙烯酸系組合物之方法，其包括以下步驟：
 - (a)使下列成份混合：
 - (i) 70-99.5%重量/重量的可聚合丙烯酸系單體或聚合物溶於可聚合丙烯酸系單體之溶液與
 - (ii) 0.5-30%重量/重量的分散液，該分散液係含20-50%重量/重量的細碎化合物，其選自矽、鈦、鋯或鋁之氧化物，以及50-80%之至少一種連接化合物，其能與該可聚合丙烯酸系化合物混溶，且能結合氧化物之表面；
 - (b)添加一定量之一或多種足以在所用條件下引發丙烯酸系單體聚合的引發劑至該混合物中；以及
 - (c)使丙烯酸系單體聚合。
10. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之製品，其係以片狀、粉末、團塊或珠粒形態存在。