



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I565720 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：101119333

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F220/36 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/30 日本

2011-120449

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中谷文紀 NAKAYA, FUMINORI (JP)；野田哲也 NODA, TETSUYA (JP)；坂下啟一 SAKASHITA, KEIICHI (JP)；野上弘之 NOGAMI, HIROYUKI (JP)；淺井學文 ASAI, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

JP 2000-103924A

JP 2001-210314A

JP 2010-215902A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

成形材料、成形方法及成形體

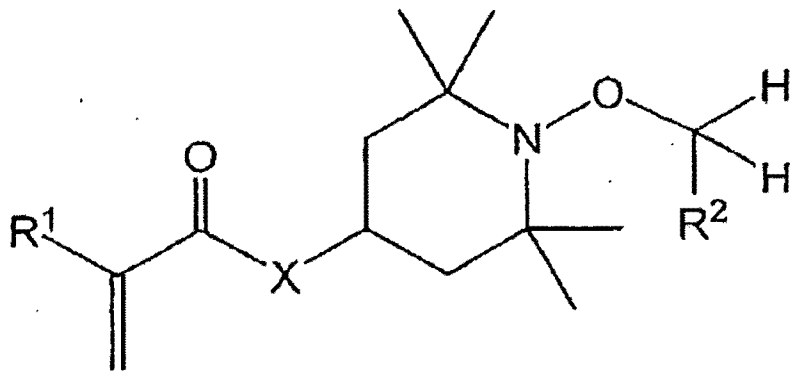
MOLDING MATERIAL, MOLDING METHOD AND MOLDED ARTICLE

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種耐候性優異，其效果不會隨時間經過而下降，且著色得到抑制的成形體。本發明是一種成形材料，其包含聚合物(A)，上述聚合物(A)為將由規定的式(1)所表示的單體(a1)0.01 莫耳%~35 莫耳%、及以甲基丙烯酸甲酯為主成分的單體(a2)65 莫耳%~99.99 莫耳%聚合而獲得。

An object of the disclosure is to provide a molded article with excellent weather resistance, inhibited coloring, and whose effect would not decrease with time. A molding material including a polymer (A) obtained by polymerizing 0.01 mol% to 35 mol% of a monomer (a1) which is represented by a formula (1) and 65 mol% to 99.99 mol% of a monomer (a2) using methyl methacrylate as a main component is provided in the disclosure.

特徵化學式：



(1)

公告本

發明專利說明書

101年8月14日修正頁(本)劃線

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101119333

※申請日：101.5.30

※IPC 分類：

C08F 220/36 (2006.01)
220/36 (2006.01)
C08J 550 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

成形材料、成形方法及成形體

MOLDING MATERIAL, MOLDING METHOD AND
MOLDED ARTICLE

二、中文發明摘要：

本發明的目的在於提供一種耐候性優異，其效果不會隨時間經過而下降，且著色得到抑制的成形體。本發明是一種成形材料，其包含聚合物(A)，上述聚合物(A)為將由規定的式(1)所表示的單體(a1) 0.01 莫耳%~35 莫耳%、及以甲基丙烯酸甲酯為主成分的單體(a2) 65 莫耳%~99.99 莫耳%聚合而獲得。

三、英文發明摘要：

An object of the disclosure is to provide a molded article with excellent weather resistance, inhibited coloring, and whose effect would not decrease with time. A molding material including a polymer (A) obtained by polymerizing 0.01 mol% to 35 mol% of a monomer (a1) which is

42880pif1

為第 101119333 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:101 年 8 月 14 日

represented by a formula (1) and 65 mol% to 99.99 mol% of a monomer (a2) using methyl methacrylate as a main component is provided in the disclosure.

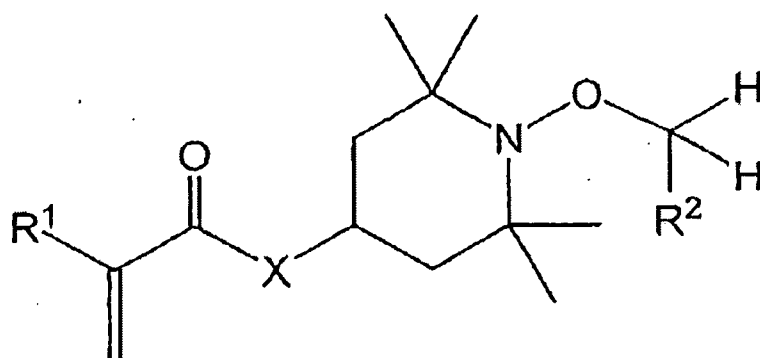
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種將包含具有哌啶 (piperidine) 骨架的單體的單體成分聚合而獲得的成形材料、及自該成形材料所獲得的成形體。

【先前技術】

近年來，就降低設備的維護費用或降低環境負荷的觀點而言，強烈要求提昇在室外等嚴酷的環境下使用的高分子材料的耐候性。

為了提昇用作塗料的高分子材料的耐候性，於專利文獻 1 中，提出有將具有哌啶骨架的受阻胺型光穩定劑（以下，稱為「HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)」) 之中，尤其是氮原子上取代有各種 OR 基 (O 表示氧原子，R 表示烷基) 者（以下，稱為「NOR-HALS」) 添加至塗料成分中。

NOR-HALS 具有高分子材料的耐候性提昇效果，但存在如下的課題：因轉換或揮發而逐漸自高分子材料中消失，其效果隨時間經過而下降。

為了解決該課題，於專利文獻 2 中，提出有將分子內具有乙烯基的聚合性的 NOR-HALS (以下，稱為「聚合性 NOR-HALS」) 共聚，然後添加至塗料成分中。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開平 1-113368 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 2-281009 號公報

於專利文獻 2 中，雖然提出有將聚合性 NOR-HALS 的共聚物添加至塗料成分中，但並未暗示將聚合性 NOR-HALS 的共聚物用作成形材料及其成形體。

【發明內容】

因此，本發明的目的在於提供一種耐候性優異，其效果不會隨時間經過而下降，且著色得到抑制的成形體。

只要將聚合性 NOR-HALS 的共聚物用作成形體，而可提昇成形體本身的耐候性，則就降低設備的維護費用或降低環境負荷的觀點而言有意義。

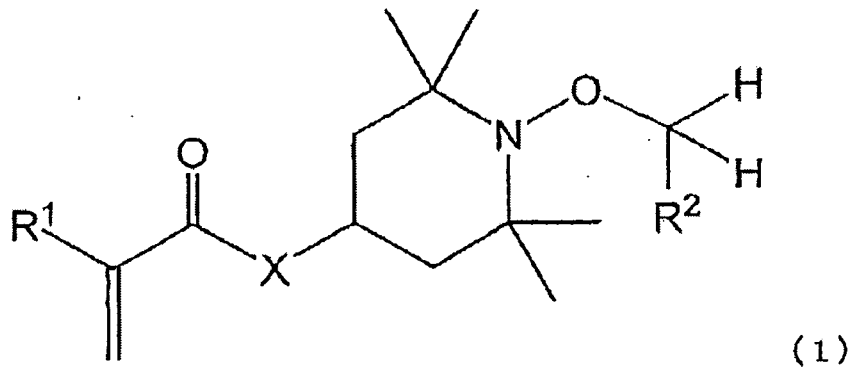
但是，根據本發明者等人的研究，已確認當對聚合性 NOR-HALS 的共聚物進行擠出成形或射出成形等而使樹脂熔融來成形時，鍵結於氮氧化物 (nitroxide) (-NO-) 的基因成形加工時的加熱而解離，所獲得的成形體著色。

因此，本發明者等人進行努力研究的結果，發現藉由適當地選擇鍵結於氮氧化物的基，可獲得含有 NOR-HALS 且著色得到抑制的成形體。

即，本發明由下述[1]～下述[9]表示。

[1] 一種成形材料 (B)，其包含將由下述通式 (1) 所表示的單體 (a1) 0.01 莫耳%～35 莫耳%、及以甲基丙烯酸甲酯為主成分的單體 (a2) 65 莫耳%～99.99 莫耳%聚合而獲得的聚合物 (A)。

[化 1]



(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基。 X 表示氧原子或亞胺基。 R^2 表示氫原子、碳數為 1~8 的直鏈型烷基、碳數為 1~8 的分支型烷基、可具有取代基的碳數為 6~8 的脂環式烴基、或者可具有取代基的芳基)。

[2] 如上述[1]所述之成形材料 (B)，其中當進行成形而獲得厚度為 2 mm 的成形體時，全光線透過率為 85%~100%，更佳為 90%~100%，且霧度值為 5%以下。

[3] 如[1]或[2]所述之成形材料，其中上述成形材料 (B) 100 質量%中的源自單體 (a1) 的構成單元為 0.01 質量%~50 質量%。

[4] 如[1]至[3]中任一項所述之成形材料，其中聚合物 (A) 的含量為 50 質量%以上。

[5] 一種成形方法，其以 280°C 以下的溫度使如上述[1]至[4]中任一項所述之成形材料 (B) 成形。

[6] 一種成形體，其藉由如上述[5]所述之方法而獲得。

[7] 如[6]所述之成形體，其厚度為 2 mm 時的全光線透過率為 85%~100%，霧度值為 5%以下。

[8] 如[1]至[4]中任一項所述之成形材料 (B)，其中於

下述條件下所製作的成形體的黃度低。再者，於本發明中，所謂黃度，是指於下述條件下對藉由下述方法所製作的成形體進行黃度測定所得的值。

< 成形體的製作方法 >

將聚合物供給至小型射出成形機 CS-183-MMX (Custom Scientific Instruments 公司製造) 中，使其加熱熔融後保持 3 分鐘。其後，使用 10 mm×20 mm×2 mm 的模具，於 60°C 的模具溫度下進行射出成形，從而製成成形體。

< 黃度測定 >

利用分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子(股份)製造) 測定所獲得的成形體的透射光譜，從而測定黃度。

[9] 如[7]中所述之成形體，其黃度低。

[發明的效果]

根據本發明的成形材料，可獲得即便於熔融成形步驟中受到加熱，著色亦得到抑制的成形體。

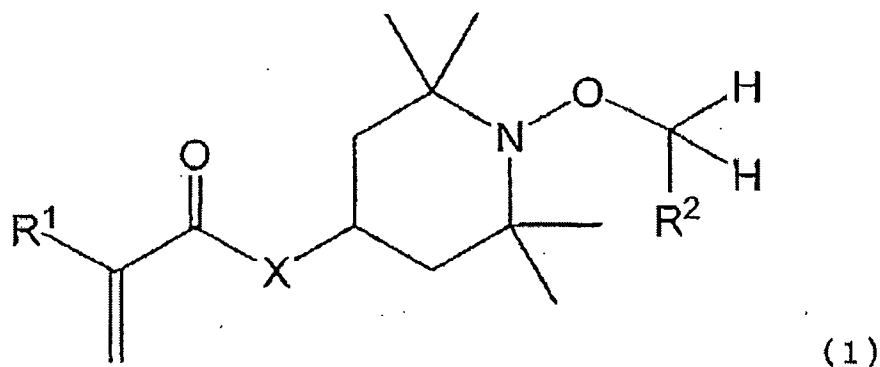
【實施方式】

本發明的成形材料所含有的聚合物是將單體 (a1) 聚合而獲得的聚合物。以下，對單體 (a1) 進行說明。

< 單體 (a1) >

本發明中所使用的單體 (a1) 屬於聚合性 NOR-HALS，其由下述式 (1) 表示。

[化 2]



(式(1)中， R^1 表示氫原子或甲基。X 表示氧原子或亞胺基。 R^2 表示氫原子、碳數為 1~8 的直鏈型或分支型烷基、可具有取代基的碳數為 6~8 的脂環式烴基、或者可具有取代基的芳基)。

單體(a1)因具有 NOR-HALS 的結構，故預期單體(a1)的聚合物或共聚物的耐候性優異。

式(1)中，就單體(a1)的合成容易而言，較佳為 X 為氧原子。

式(1)中，就所獲得的成形體的外觀及耐候性變得良好而言，較佳為 R^2 為氫原子、碳數為 1~8 的直鏈型或分支型烷基。另外，更佳為 R^2 為氫原子、碳數為 1~6 的直鏈型或分支型烷基。另外，進而更佳為 R^2 為氫原子、碳數為 1~4 的直鏈型或分支型烷基，最佳為氫原子。

作為單體(a1)，例如就合成方面的容易性的觀點而言，可列舉：1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基哌啶、1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯胺哌啶、1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基哌啶、1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯胺哌啶、1-丙氧基-2,2,6,6-

四甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基哌啶、1-丙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯胺哌啶等。

該些之中，就所獲得的成形體的著色低而言，較佳為 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基哌啶、1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯胺哌啶、1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基哌啶、1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(甲基)丙烯醯胺哌啶。

單體 (a1) 可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

再者，於本發明中，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸或甲基丙烯酸，(甲基)丙烯醯基表示丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

單體 (a1) 可藉由公知的方法來合成。

例如，1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-甲基丙烯醯氧基哌啶 (以下，稱為「單體 (a1-1)」) 可根據日本專利特表 2009-541428 號公報中所記載的方法，於合成 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶後，使其與甲基丙烯醯氧進行反應來合成。

具體而言，於氯化銅 (I) 的存在下，使 2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶-N-氧化物與丙酮及 30%過氧化氫水溶液進行反應。然後，可藉由使所獲得的 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶與甲基丙烯醯氧進行反應來合成。

另外，1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-甲基丙烯醯氧基哌啶 (以下，稱為「單體 (a1-2)」) 可根據日本專利特表 2009-541428 號公報中所記載的方法，於合成 1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶後，使其與甲基丙烯醯氧進行

反應來合成。

具體而言，可藉由在氯化銅(I)的存在下，使 2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶-N-氧化物與甲基乙基酮及 30%過氧化氫水溶液進行反應，然後使所獲得的 1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶與甲基丙烯酸醯氯進行反應來合成。

本發明的成形材料所含有的聚合物是將單體(a1)及單體(a2)聚合而獲得。以下，對單體(a2)進行說明。

<單體(a2)>

本發明中所使用的單體(a2)將甲基丙烯酸甲酯作為主成分。再者，於本發明中，將相對於整體為 50 質量%以上稱為「主成分」。

單體(a2)含有 50 質量%以上的甲基丙烯酸甲酯，較佳為含有 75 質量%以上，更佳為含有 90 質量%以上。其中，將單體(a2)設為 100 質量%。

若單體(a2)含有 50 質量%以上的甲基丙烯酸甲酯，則所獲得的成形體的外觀、機械強度及耐候性變得良好。

單體(a2)可含有甲基丙烯酸甲酯以外的單體。單體(a2)中的甲基丙烯酸甲酯以外的單體的含量為 50 質量%以下，較佳為設為未滿 50 質量%，更佳為設為 25 質量%以下，進而更佳為設為 10 質量%以下。

若將單體(a2)中的甲基丙烯酸甲酯以外的單體的含量設為 50 質量%以下，則所獲得的成形體的外觀、機械強度及耐候性變得良好。

作為單體(a2)所含有的甲基丙烯酸甲酯以外的單體，

例如可列舉：丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基單體；乙烯基三甲氧基矽烷等含有矽的單體；順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、順丁烯二酸單烷基酯等順丁烯二酸系單體；反丁烯二酸、反丁烯二酸單烷基酯等反丁烯二酸系單體；順丁烯二醯亞胺、N-甲基順丁烯二醯亞胺等順丁烯二醯亞胺系單體；(甲基)丙烯腈等氰化乙烯基單體；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯等交聯性單體。

該些可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

該些之中，就所獲得的成形體的外觀、機械強度及耐候性變得良好而言，較佳為苯乙烯等芳香族乙烯基單體、氰化乙烯基單體。

本發明中的聚合物 (A) 可藉由以下的方法來製造。

將含有單體 (a1) 0.01 莫耳%~35 莫耳%、及單體 (a2) 65 莫耳%~99.99 莫耳%的單體混合物聚合。此處所謂混合物，是指含有單體 (a1) 及單體 (a2) 作為單體成分者。單體 (a1) 及單體 (a2) 可於聚合開始前事先進行混合，亦可於聚合過程中各自滴加等而個別地添加。

單體混合物較佳為含有單體 (a1) 0.03 莫耳%~15 莫耳%、及單體 (a2) 85 莫耳%~99.97 莫耳%，更佳為含有單體 (a1) 0.03 莫耳%~10 莫耳%、及單體 (a2) 90 莫耳%~99.97 莫耳%。當成形材料 (B) 中的聚合物的含有率

為 50 質量%以上時，進而更佳為含有單體 (a1) 0.03 莫耳%~5 莫耳%、及單體 (a2) 95 莫耳%~99.97 莫耳%。

若單體混合物中的單體 (a1) 的含有率為 0.01 莫耳%以上，則耐候性的提昇效果充分地顯現，若為 35 莫耳%以下，則所獲得的成形體的外觀及機械強度變得良好。

理想的是以 280°C 以下的溫度對單體混合物進行聚合。再者，於本發明中，將聚合步驟中的最高處理溫度稱為「聚合溫度」。

聚合溫度較佳為 40°C~210°C 的範圍，更佳為 70°C~100°C 的範圍。

若聚合溫度為 280°C 以下，則抑制鍵結於單體 (a1) 的氮氧化物的基在聚合時解離，且所獲得的聚合物變得不易著色。另外，若聚合溫度為 40°C 以上，則所使用的單體的聚合轉化率提昇。

作為獲得聚合物 (A) 的方法，可為塊狀聚合法、懸濁聚合法、乳化聚合法等公知的方法，但就處理的容易性而言，較佳為懸濁聚合法。以下，作為一例，對利用懸濁聚合法製造聚合物 (A) 的情況進行說明。首先，使聚合起始劑及視需要的鏈轉移劑溶解於包含單體 (a1) 與單體 (a2) 的單體混合物中。繼而，使所獲得的均勻混合液於存在分散穩定劑的水介質中懸濁後，以規定的聚合溫度保持一定時間後使聚合結束，繼而對所獲得的懸濁聚合物進行過濾、水洗、乾燥，藉此可獲得聚合物。再者，除此以外，亦可於聚合過程中適宜追加單體 (a1) 或單體 (a2)、

單體 (a1) 與單體 (a2) 的混合物。作為追加的方法，可一次性追加，亦可滴加。

作為懸濁聚合時所使用的聚合起始劑，例如可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈 (2,2'-azobis-2,4-dimethylvaleronitrile) 等偶氮系起始劑、過氧化苯甲醯、二-第三丁基過氧化物、過氧化特戊酸第三己酯、過氧化異丙基碳酸第三己酯 (t-hexyl peroxy isopropyl carbonate)、過氧化 2-乙基己酸第三丁酯、1,1-二-過氧化第三丁基-2-甲基環己烷等過氧化物系起始劑等。自由基聚合起始劑之中，就處理性優異而言，較佳為過氧化苯甲醯、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、過氧化特戊酸第三己酯。該些聚合起始劑的使用量相對於上述單體混合物 100 質量份，較佳為 0.001 質量份~3 質量份的範圍。

作為懸濁聚合時所使用的鏈轉移劑，例如可列舉：第三丁基硫醇、正丁基硫醇、正辛基硫醇、正十二基硫醇等。該些鏈轉移劑的使用量相對於上述單體混合物 100 質量份，較佳為 0 質量份~3 質量份的範圍。

另外，作為懸濁聚合時所使用的分散劑，例如可列舉：聚乙烯醇、(甲基)丙烯酸的均聚物或共聚物的鹼金屬鹽、甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸 2-磺基乙酯的鈉鹽的共聚物、羧基纖維素、明膠、澱粉、硫酸鋇、硫酸鈣、碳酸鈣、碳酸鎂、磷酸鈣等。該些分散劑的使用量相對於水 100 質量份，較佳為 0.01 質量份~5 質量份的範圍。另外，視需

要，亦可將該些分散劑與氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸錳等分散助劑併用。

作為懸濁聚合時所使用的水量，並無特別限定，相對於上述單體混合物 100 質量份，較佳為 100 質量份～1000 質量份的範圍，更佳為 150 質量份～400 質量份的範圍。另外，作為懸濁聚合的聚合溫度，並無特別限定，但較佳為 50°C～150°C 的範圍，更佳為 50°C～130°C 的範圍。

當要獲得聚合物 (A) 時，亦可調配紫外線吸收劑及光穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、抗菌劑、阻燃劑、耐衝擊改質劑、光擴散劑、鏈轉移劑、填充劑、強化劑等。

作為紫外線吸收劑及光穩定劑，可列舉以下者作為例子。

5' 甲基-2-(2'-羥基苯基)苯并三唑 (Ciba·Japan (股份) 製造 TV-P) 等 2-(2'-羥基苯基)苯并三唑類、

4-羥基-2-羥基-二苯基酮等 2-羥基-二苯基酮類、

位阻胺類 (sterically hindered amine)。例如癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(ADEKA(股份)製造 LS770)、癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)(Ciba·Japan(股份)製造 TV-292)、雙(1-辛氧基-2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(Ciba·Japan(股份)製造 TV-123)、2,4-雙[N-丁基-N-(1-環己氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)胺基]-6-(2-羥乙基胺基)-1,3,5-三嗪(Ciba·Japan(股份)製造 TV-152)、雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)正丁基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基丙二酸酯、1-羥乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶與丁二

酸的縮合產物、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基哌啶基)己二胺與 4-第三辛基胺基-2,6-二氯-均三嗪的縮合產物、三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,1'-(1,2-乙烷二基)-雙(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)。

2,6-雙-(2,4-二甲基苯基)-4-(2-羥基-4-辛氧基羥苯基)-均三嗪等羥苯基-均三嗪類。

此外，可列舉 2-羥基-二苯基酮衍生物、鎳化合物、草酸二醯胺類。

作為抗氧化劑，可列舉以下者。

烷基化單酚類。例如 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2-第三丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-異丁基苯酚、2,6-二環戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基環己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二-十八基-4-甲基苯酚、2,4,6-三環己基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲氧基甲基苯酚。

烷基化對苯二酚類。例如 2,6-二-第三丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二-第三丁基對苯二酚、2,5-二-第三戊基對苯二酚、2,6-二-苯基-4-十八烷氧基苯酚。

此外，可列舉羥基化二苯硫醚類、亞烷基雙酚類、苄基化合物、醯基胺基苯酚類。

添加劑的調配量根據用途而變化，但通常為 5% 以下。若添加劑的調配量為 3% 以下，則所獲得的成形體的玻璃轉移溫度下降小，就耐熱性方面而言較佳。

聚合物(A)的數量平均分子量較佳為 1000~100 萬，數量平均分子量更佳為 2000~50 萬。

若聚合物(A)的數量平均分子量為 1000 以上，則聚合物的揮發得到抑制。

以下，對含有本發明的聚合物(A)的成形材料(B)進行說明。

<成形材料(B)>

本發明的成形材料(B)可直接使用聚合物(A)，亦可含有聚合物(A)以外的材料。

作為聚合物(A)以外的材料，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴，聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯等聚(甲基)丙烯酸酯及將其他種類的單體共聚而成的丙烯酸系高分子，聚苯乙烯及將其他種類的單體共聚而成的苯乙烯系高分子，聚酯或聚醯胺等有機高分子，硼酸酯或磷酸酯等有機低分子，纖維狀、微小板狀或粒狀的玻璃，氫氧化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氫氧化鈣或硼酸等金屬氧化物，以及以氫氧化物為首的無機化合物等。進而，可列舉上述聚合物(A)中的說明中所記載的紫外線吸收劑、光穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、抗菌劑、阻燃劑、耐衝擊改質劑、光擴散劑、鏈轉移劑、填充劑、強化劑等。該些有機化合物及無機化合物分別可單獨使用，亦可使用多個化合物的混合物。

該些之中，就所獲得的成形體的外觀、透明性、機械強度優異而言，較佳為聚(甲基)丙烯酸酯，纖維狀、板狀

或粒狀的玻璃，更佳為聚甲基丙烯酸甲酯。

聚合物 (A) 於成形材料 (B) 中的含量較佳為 50 質量%以上。其原因在於：所獲得的成形體的外觀、機械強度及耐候性變得更良好。

本發明的成形材料 (B) 包括含有 0.01 莫耳%~35 莫耳%的單體 (a1) 的聚合物 (A)。成形材料 (B) 中的單體 (a1) 的含量較佳為 0.01 質量%~50 質量%，更佳為 0.1 質量%~30 質量%，進而更佳為 0.1 質量%~20 質量%。若成形材料 (B) 中的單體 (a1) 的含有率為 0.01 質量%以上，則耐候性的提昇效果充分地顯現，若為 50 質量%以下，則所獲得的成形體的外觀及機械強度變得更良好。

本發明的成形材料 (B) 理想的是以 280°C 以下的溫度成形。再者，本發明中，將成形步驟中的最高處理溫度稱為「成形溫度」。

成形溫度根據成形材料 (B) 的熔融溫度而不同，但較佳為 200°C~260°C 的範圍，更佳為 200°C~240°C 的範圍。

若成形溫度為 280°C 以下，則抑制鍵結於單體 (a1) 的氮氧化物的基在成形時解離，且所獲得的成形體變得不易著色。另外，若成形溫度為 200°C 以上，則所使用的成形材料的黏度充分地下降，成形加工容易。

成形材料 (B) 可藉由擠出成形法、射出成形法、壓縮成形法等公知的方法而成形為各種成形體。另外，亦可藉由擠出成形法來形成顆粒形狀，進而使該顆粒成形。成

形法根據目的來選擇，但就生產性的觀點而言，較佳為射出成形法。本發明的成形材料 (B) 的透明性優異。當進行成形而獲得厚度為 2 mm 的成形體時，較佳為全光線透過率變成 85%~100%，更佳為變成 90%~100%。霧度值較佳為 5% 以下。

本發明的成形體因具有高耐候性，故作為建材等室外所使用的物品有用。

[實例]

以下，藉由實例來對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實例。

再者，實例中的「%」表示「質量%」。

(1) 單體 (a1) 的鑑定

於確認單體 (a1) 的結構時，使用 $^1\text{H-NMR}$ JNM-EX270 (日本電子 (股份) 製造，(商品名))。

使單體 (a1) 溶解於氘化氯仿中，根據波峰的積分強度及波峰位置來鑑定化合物。測定溫度為 25°C，累計次數為 16 次。

(2) 黃度測定

利用分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子 (股份) 製造) 測定所獲得的成形體的透射光譜，從而測定黃度。

(3) 外觀 (著色)

利用肉眼觀察所獲得的成形體，判定有無著色。若黃度為 10 以下，則判定為無著色。

(4) 全光線透過率與霧度值

利用村上色彩技術研究所製造的霧度計 HM-65W 型，並根據 JIS-K7105 來測定成形體的全光線透過率與霧度值。

(合成例 1) 單體 (a1-1) 的合成

使 2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶-N-氧化物 17.8 g (100 mmol) 溶解於丙酮 100 ml 中，歷時 10 分鐘以上緩慢地添加 30%過氧化氫水溶液 34 g (300 mmol)。一面冷卻至 5°C 為止，一面添加氯化銅 (I) 0.49 g (5.0 mol%)，並將反應混合物的溫度保持在 5°C 至 55°C 之間。15 分鐘後，添加 35% 鹽酸 0.5 g，於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。2 小時後，添加 4 mol/L 的亞硫酸氫鈉水溶液 50 ml、飽和碳酸氫鉀水溶液 100 ml，然後利用 300 ml 的乙酸乙酯進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮，從而獲得 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶。

使所獲得的 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶溶解於二氯甲烷 50 ml、三乙胺 50 ml 中，於 0°C 下緩慢地添加 甲基丙烯醯氯 10.4 g (100 mmol)。緩慢地昇溫至室溫為止，並反應 1 小時。1 小時後，利用旋轉蒸發器對反應混合物進行濃縮，向殘渣中添加水 300 ml，然後利用乙酸乙酯 300 ml 進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮，並藉由管柱層析法 (矽膠，己烷/乙酸乙酯=10/1 體積比) 對殘渣進行精製，從而獲得無色的液體 19.0 g (產率為 74.3%)。

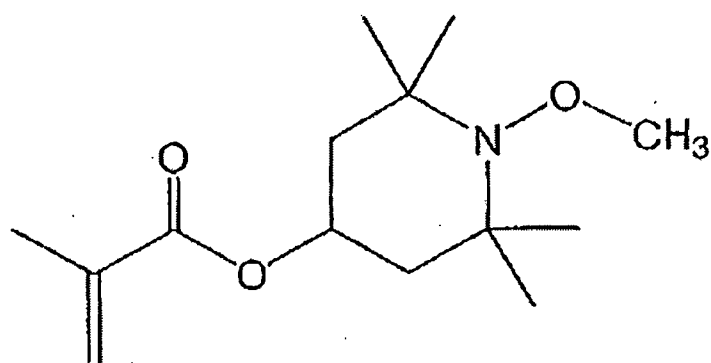
藉由 $^1\text{H-NMR}$ 的測定而確認產物為由下述式 (2) 所

示的單體 (a1-1)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 1.19 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), 1.60 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 5.07 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.06 (s, 1H)

將單體 (a1-1) 的結構示於式 (2)。

[化 3]



(合成例 2) 單體 (a1-2) 的合成

使 2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶-N-氧化物 8.6 g (50 mmol) 溶解於甲基乙基酮 50 ml 中，歷時 10 分鐘以上緩慢地添加 30%過氧化氫水溶液 17 g (150 mmol)。一面冷卻至 5°C 為止，一面添加氯化銅 (I) 0.25 g (5.0 mol%)，並將反應混合物的溫度保持在 5°C 至 55°C 之間。15 分鐘後，添加 35%鹽酸 0.2 g，於室溫下將反應混合物攪拌 2 小時。2 小時後，添加 4 mol/L 的亞硫酸氫鈉水溶液 25 ml、飽和碳酸氫鉀水溶液 50 ml，然後利用 150 ml 的乙酸乙酯進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮，從而獲得 1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶混合物。所獲得的混合

物含有作為雜質的 1-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶。

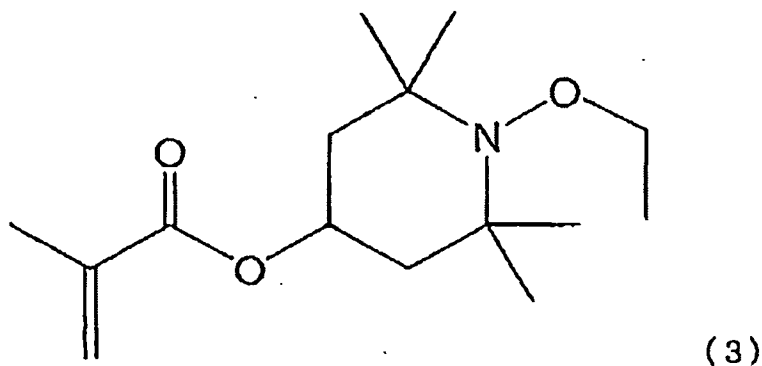
使所獲得的 1-乙氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶混合物溶解於二氯甲烷 25 ml、三乙胺 25 ml 中，於 0°C 下緩慢地添加甲基丙烯醯氯 5.2 g (50 mmol)。緩慢地昇溫至室溫為止，並反應 1 小時。1 小時後，利用旋轉蒸發器對反應混合物進行濃縮，向殘渣中添加水 150 ml，然後利用乙酸乙酯 150 ml 進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮，並藉由管柱層析法（矽膠，己烷/乙酸乙酯=10/1 體積比）對殘渣進行精製，從而獲得無色的液體 8.0 g（產率為 59.4%）。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 的測定而確認產物為由下述式 (3) 所表示的單體 (a1-2)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta(\text{ppm}): 1.11(\text{t}, 3\text{H}), 1.20(\text{s}, 12\text{H}), 1.59(\text{t}, 2\text{H}), 1.87(\text{m}, 2\text{H}), 1.92(\text{s}, 3\text{H}), 3.78(\text{q}, 2\text{H}), 5.07(\text{m}, 1\text{H}), 5.53(\text{s}, 1\text{H}), 6.06(\text{s}, 1\text{H})$

將單體 (a1-2) 的結構示於式 (3)。

[化 4]



(3)

(合成例 3) 單體 (b1-1) 的合成

於 0°C 下，向四氫呋喃 (THF) 200 mL、三乙胺 30.3 g (300 mmol) 及 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物 (TEMPO) 34.4 g (200 mmol) 的溶液中添加乙酸酐 25.5 g (250 mmol)。

昇溫至 25°C 並反應 12 小時後，利用旋轉蒸發器進行濃縮。將殘渣投入至冰水 1 L 中，濾取所析出的橙色固體，從而獲得 4-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物 33.8 g。

使 4-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物 21.4 g (100 mmol) 溶解於辛烷 200 mL 中，添加氧化鉬 (VI) 0.9 g (6 mmol)，進行加熱回流後脫水。藉由共沸來脫水，並歷時 9 小時滴加第三丁基過氧化氫 70% 水溶液 19.2 g (150 mmol) 來進行反應。冷卻至室溫為止後，緩慢地添加飽和亞硫酸氫鈉水溶液 30 ml，使未反應的過氧化物失活。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮後，使殘渣溶解於乙醇 100 mL 中，添加 6.7 g (150 mmol) 的氫氧化鉀，然後於 25°C 下反應 2 小時。

利用旋轉蒸發器對混合物進行濃縮，向殘渣中添加水 200 mL，然後利用總計 200 mL 的二氯甲烷進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進行濃縮後，使其溶解於二氯甲烷 20 mL 及三乙胺 10 mL 中，然後於 0°C 下添加甲基丙烯醯氯 10.5 g (100 mmol)，並反應 1 小時。利用旋轉蒸發器對混合物進行濃縮，向殘渣中添加水 200 mL，然後利用總計 200 mL 的乙酸乙酯進行萃取。利用旋轉蒸發器對有機層進

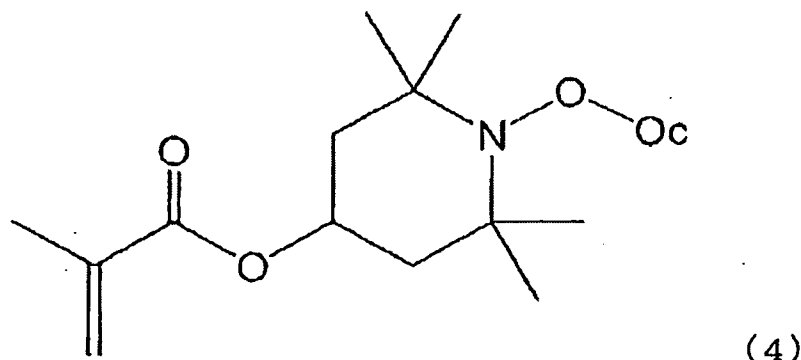
行濃縮，並藉由管柱層析法（矽膠，己烷/乙酸乙酯=20/1 體積比）對殘渣進行精製，從而獲得無色的液體 26.3 g（產率為 74.4%）。

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 的測定而確認產物為由下述式（4）所示的單體（b1-1）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 0.89 (m, 6H), 1.17 (m, 10H), 1.18 (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 1.61 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 3.60-3.93 (m, 1H), 5.07 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.03 (s, 1H)

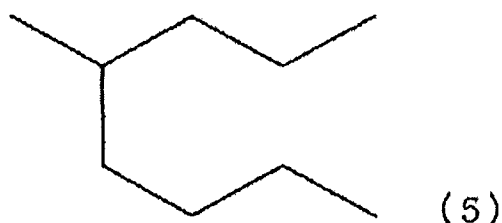
將單體（b1-1）的結構示於式（4）。

[化 5]

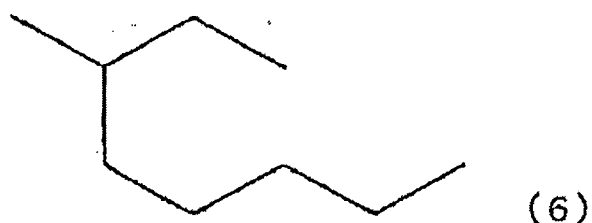


（式中，Oc 為由下式（5）～下式（7）所表示的結構。以下，將下式（5）～下式（7）表示為「Oc」）。

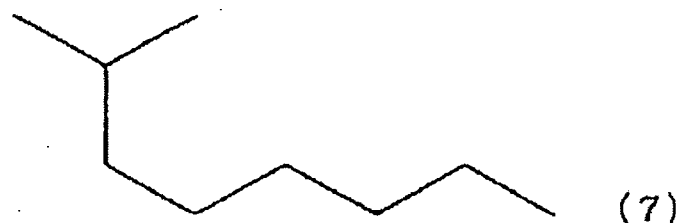
[化 6]



[化 7]



[化 8]



(合成例 4：聚合物 (1))

將甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 2.90 mol (290 g)、丙烯酸甲酯 90 mmol (7.7 g)、辛基硫醇 0.88 g、AIBN 0.66 g、單體 (a1-1) 10 mmol (2.6 g)、水 600 g、硫酸鈉 4.0 g、分散劑 4.4 g 投入至具有攪拌機的可分離式燒瓶中，藉由 30 分鐘的氮氣起泡來進行除氣。30 分鐘後，一面進行攪拌一面昇溫至 70°C 為止，並保持約 3 小時。於確認發熱波峰後，昇溫至 90°C 並保持 30 分鐘。其後，冷卻至室溫為止

後取出聚合物進行水洗，從而獲得粒子狀的聚合物 (1)。

(合成例 5~合成例 7：聚合物 (2)~聚合物 (4))

將單體 (a1-1) 的量設為表 1 中作為「HALS 量」所記載的量，除此以外，進行與合成例 4 相同的操作，藉此獲得聚合物 (2)~聚合物 (4)。再者，表 1 中，HALS 量由獲得成形材料 (B) 時所使用的所有單體中的含有率 (mol%及 wt%) 表示。

(合成例 8：聚合物 (5))

使用單體 (a1-2) 來代替單體 (a1-1)，並添加表 1 中作為「HALS 量」所記載的量，除此以外，進行與合成例 4 相同的操作，藉此獲得聚合物 (5)。

(合成例 9：聚合物 (6))

除未使用單體 (a1-1) 以外，進行與合成例 4 相同的操作，藉此獲得聚合物 (6)。

(合成例 10：聚合物 (7))

使用單體 (TV123) 來代替單體 (a1-1)，並添加表 1 中作為「HALS 量」所記載的量，除此以外，進行與合成例 4 相同的操作，藉此獲得聚合物 (7)。

(合成例 11：聚合物 (8))

使用單體 (b1-1) 來代替單體 (a1-1)，並添加表 1 中作為「HALS 量」所記載的量，除此以外，進行與合成例 4 相同的操作，藉此獲得聚合物 (8)。

(實例 1~實例 16)

如表 1 所示般使用合成例中所獲得的聚合物、或該些

的混合物，將其供給至小型射出成形機 CS-183-MMX (Custom Scientific Instruments 公司製造) 中，於規定的氣缸 (cylinder) 溫度 (記載於表 2 中) 下保持 3 分鐘。其後，使用 10 mm×20 mm×2 mm 的模具，於 60°C 的模具溫度下進行射出成形，從而製成成形體 (1)～成形體 (16)。

將所製作的成形體的黃度、外觀、使用的聚合物示於表 2。

(比較例 1～比較例 3)

除如表 2 所示般變更使用的聚合物以外，以與實例 (1) 相同的方式獲得成形體 (17)～成形體 (19)。將所製作的成形體的黃度、外觀、使用的聚合物示於表 2。

[表 1]

	聚合物	含有 HALS	HALS 量 (mol%)	HALS 量 (wt%)
合成例 4	1	a1-1	0.3	0.76%
合成例 5	2	a1-1	1	2.52%
合成例 6	3	a1-1	3	7.34%
合成例 7	4	a1-1	10	22.16%
合成例 8	5	a1-2	1	2.66%
合成例 9	6	-	-	-
合成例 10	7	TV123	0.5*	3.60%
合成例 11	8	b1-1	1	3.46%

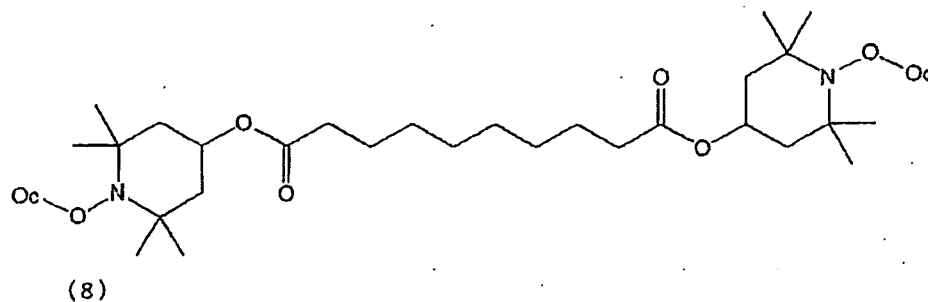
表中的略號：

TV123：雙(1-辛氧基-2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (Ciba·Japan (股份) 製造 TV-123)

*TV123 因分子內具有 2 個 HALS 部位，故 HALS 部位的莫耳數為添加莫耳數的 2 倍。將 TV123 的結構示於式

(8)。

[化 9]



[表 2]

	聚合物	氣缸溫度 (°C)	加熱時間 (分鐘)	黃度	外觀 (著色)	成形體	全光線透 過率 (%)	霧度 (%)
實例 1	1	260	3	1.6	無	1	91.6	0.98
實例 2	2	260	3	2.6	無	2	91.1	1.20
實例 3	3	260	3	2.9	無	3	90.9	1.68
實例 4	4	260	3	5.8	無	4	90.2	1.89
實例 5	3+6**	260	3	1.2	無	5	92.1	1.01
實例 6	4+6**	260	3	2.2	無	6	91.1	1.80
實例 7	5	260	3	8.8	無	7	90.1	1.92
實例 8	2	220	3	0.6	無	8	92.0	1.89
實例 9	2	240	3	1.1	無	9	91.9	2.08
實例 10	2	280	3	5.0	無	10	90.1	2.01
實例 11	2	220	10	1.2	無	11	92.1	1.76
實例 12	2	240	10	2.6	無	12	92.1	1.67
實例 13	5	220	3	1.0	無	13	91.1	1.80
實例 14	5	240	3	1.8	無	14	92.0	1.89
實例 15	5	280	3	9.3	無	15	90.5	4.65
實例 16	5	220	10	7.8	無	16	88.4	3.98
比較例 1	7	260	3	20.0	有	17	88.2	2.15
比較例 2	8	260	3	23.5	有	18	88.0	11.24
比較例 3	8	260	10	87.1	有	19	62.3	29.63

**相對於 1 質量份的聚合物 3 或聚合物 4，添加 9 質量份的不含 HALS 的聚合物 6，且以使 HALS 量分別成為

聚合物 3 或聚合物 4 的十分之一的方式進行稀釋。

如根據表 2 而明確般，使用本發明的成形材料的成形體 1～成形體 16 的黃度為 10 以下，外觀良好。

使用含有與本發明中的單體 (a1) 不同結構的單體 (b1-1)、及單體 TV123 的成形材料的成形體 (17)～成形體 (19) 的黃度高，外觀不良 (比較例 1～比較例 3)。

使用本發明的成形材料的成形體含有 NOR-HALS，且耐候性優異。

[產業上之可利用性]

藉由本發明的成形材料，可製造由 NOR-HALS 的分解所引起的著色得到抑制的含有 NOR-HALS 的成形體。藉由本發明所製造的成形體因含有 NOR-HALS，故耐候性優異，作為建材等室外所使用的物品有用。

【圖式簡單說明】

無。

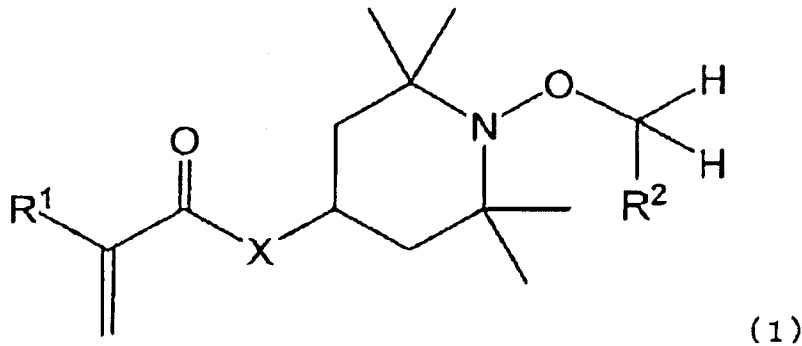
【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種成形材料，其包含將由下述通式 (1) 所表示的單體 (a1) 0.01 莫耳%~35 莫耳%、及以甲基丙烯酸甲酯為主成分的單體 (a2) 65 莫耳%~99.99 莫耳%聚合而獲得的聚合物 (A)；

[化 1]



(式 (1) 中，R¹ 表示氫原子或甲基；X 表示亞胺基；R² 表示氫原子、碳數為 1~8 的直鏈型或分支型烷基、可具有取代基的碳數為 6~8 的脂環式烴基、或者可具有取代基的芳基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之成形材料，其中當進行成形而獲得厚度為 2 mm 的成形體時，全光線透過率為 85%~100%，霧度值為 5% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之成形材料，其中上述成形材料 100 質量%中的源自上述單體 (a1) 的構成單元為 0.01 質量%~50 質量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之成形材料，其中上述聚合物 (A) 的含量為 50 質量%以上。

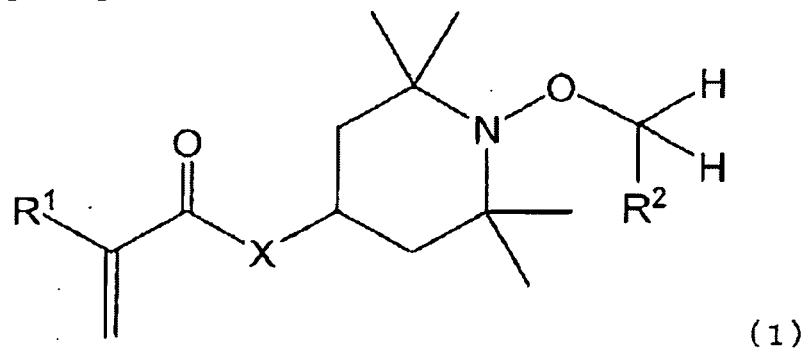
5. 一種成形方法，其在 280°C 以下的溫度使如申請專利範圍第 1 項所述之成形材料成形。

6. 一種成形體，其藉由如申請專利範圍第 5 項所述之方法而獲得。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之成形體，其厚度為 2 mm 時的全光線透過率為 85%~100%，霧度值為 5% 以下。

8. 一種成形材料，其包含將由下述通式 (1) 所表示的單體 (a1) 0.01 莫耳%~35 莫耳%、及以甲基丙烯酸甲酯為主成分的單體 (a2) 65 莫耳%~99.99 莫耳%聚合而獲得的聚合物 (A)，且其中當進行成形而獲得厚度為 2 mm 的成形體時，全光線透過率為 85%~100%，霧度值為 5% 以下，

[化 1]



(式 (1) 中，R¹ 表示氫原子或甲基；X 表示氧原子；R² 表示氫原子、碳數為 1~8 的直鏈型或分支型烷基、可具有取代基的碳數為 6~8 的脂環式烴基、或者可具有取代基的芳基)。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之成形材料，其中上述

為第 101119333 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104年11月10日

成形材料 100 質量%中的源自上述單體 (a1) 的構成單元為 0.01 質量%~50 質量%。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之成形材料，其中上述聚合物 (A) 的含量為 50 質量%以上。

11. 一種成形方法，其在 280°C 以下的溫度使如申請專利範圍第 8 項所述之成形材料成形。