I265942

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：93102602

※ 申請日期：93/02/05　　※IPC 分類：C08G73/00

壹、發明名稱：（中文/英文）

（中文）高折射率聚碳二亞胺及其製造方法

（英文）POLYCARBODIIMIDE HAVING HIGH INDEX OF REFRACTION AND PRODUCTION METHOD THEREOF

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

（中文）日東電工股份有限公司

（英文）NITTO DENKO CORPORATION（日東電工株式会社）

代表人：（中文/英文）

竹本正道 / Masamichi TAKEMOTO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

（中文）日本國大阪府茨木市下穗積 1 丁目 1 番 2 號

（英文）1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka, JAPAN

國　籍：（中文）日本　（英文）Japan

參、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

(1)貞賴直樹 / Naoki SADAYORI（貞賴直樹）

(2)堀田祐治 / Yuji HOTTA

住居所地址：（中文/英文）

(1)日本國大阪府茨木市下穗積 1 丁目 1 番 2 號　日東電工株式会社內

c/o Nitto Denko Corporation, 1-2, Shimohozumi 1-chome, Ibaraki-shi, Osaka, Japan

(2)同(1) / (2) ditto (1)

國　籍：（中文）日本　（英文）Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003/02/10；2003-032929
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種聚碳二亞胺共聚物，其具有優良之耐熱性及耐化學性且亦具有高折射率，以及其製造方法。

【先前技術】

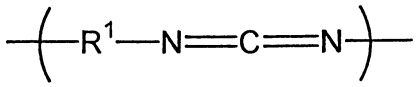
近年來，具有高折射率之透明聚合物的研究已被廣泛地進行，且該等聚合物被使用於薄眼鏡鏡片、光學黏著劑等。一般而言，該等聚合物已知為含硫聚合物，尤其是聚硫氨基甲酸乙酯、聚硫化物之類。另一方面，芳香族的聚碳二亞胺樹脂通常具有高折射率，但未具有如上述之光學材料之充足的性質。

【發明內容】

本發明之目的是提供一種聚碳二亞胺，其較一般之聚碳二亞胺的折射率高，具有優良的熱穩定性，且具有好的加工性及模塑性。

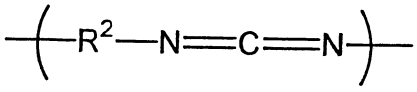
為達成上述之目的，本案發明人已進行深入之研究。結果，發現基於二異氰酸酯總殘餘物之含 5 莫耳%或以上之萘殘餘物之聚碳二亞胺，顯示其折射率較傳統已知之聚碳二亞胺高出甚多，因而造成本發明之成果。

因此，本發明是提供一種聚碳二亞胺共聚物，其具有經由下式（1）以數目「m」表示之重複結構單元：



(1)

（其中 R^1 表示萘基）及經由下式（2）以數目「n」表示之重複結構單元：



(2)

（其中 R^2 表示與上述 R^1 不同之有機二異氰酸酯殘餘物）及亦於其兩端具有自單異氰酸酯衍生之端結構單元，其中 m+n 係自 3 至 200，且 n/(m+n)為自 0.05 至 0.99，以及其製造方法。依據本發明，希望 n 係自 3 至 198 之整數。

【實施方式】

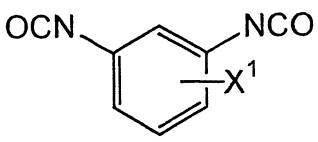
本發明之聚碳二亞胺共聚物係經由在非質子溶劑中，於碳二亞胺觸媒存在下，進行二異氰酸萘酯與其他之有機二異氰酸酯及用以控制鏈長度之有機單異氰酸酯之反應。

本發明之聚碳二亞胺共聚物之分子量係以上述之「m」及「n」定義。本發明之聚碳二亞胺共聚物之重量平均分子量較佳係在自 3,000 至 15,000 之範圍內，更佳自 6,000 至 12,000 之範圍內。

（有機二異氰酸酯）

除二異氰酸萘酯以外之有機二異氰酸酯，例如可使用芳香族及脂肪族之二異氰酸酯。

芳香族之二異氰酸酯，例如該等具有下式（3）及（4）者可被使用。



(3)

α，α'，α-四甲基亞二甲苯基二異氰酸酯、4-異氰酸甲基-苯基二異氰酸酯以及能被舉例之類似物。

（單異氰酸酯）

用以控制鏈長度之單異氰酸酯，例如異氰酸苯酯、異氰酸甲苯磺醯酯、異氰酸萘酯、異丙基異氰酸苯酯、甲氧基異氰酸苯酯、異氰酸氯苯酯、具有1至10個碳原子之烷基異氰酸酯及能被引用之類似物。

基於100莫耳二異氰酸酯期望使用單異氰酸酯自1至10莫耳的量。當單異氰酸酯之用量小於此範圍，所得之聚碳二亞胺分子量變得太大或發生交聯反應，因此其可引起溶液黏度的增加或溶液之固化或聚碳二亞胺溶液之儲存穩定性產生可觀的降低。另一方面，當單異氰酸酯之用量大於上述範圍，所得之聚碳二亞胺的溶液黏度變得太低，以致藉由塗布及乾燥該溶液以形成薄膜之適當薄膜形成可能無效。

（觸媒）

各種觸媒可被用於聚碳二亞胺聚合，且其例子包含3-甲基-1-苯基-2-膦-1-氧化物、1-苯基-2-膦-1-氧化物、1-苯基-2-膦-1-硫化物、1-乙基-3-甲基-2-膦-1-氧化物、3-甲基-1-苯基-1-磷-3-環戊烯-1-氧化物、2,5-二氫-3-甲基-1-苯磷-1-氧化物、其對應之異構物及3-膦。磷氧化物亦可被使用，諸如三甲苯膦氧化物、二（吡二苯膦基）乙烷等。至於觸媒的量，基於異氰酸酯之總量，使用觸媒自0.001至5莫耳%的範圍內。當觸媒量小於此範圍，因為聚

合時間會過於延長可能不實用。另一方面，當觸媒量超過前述範圍，產物由於太快反應而於反應期間被固化成為凝膠，或可能得到之產物具有可觀的降低之儲存穩定性。

（溶劑）

依照本發明之聚碳二亞胺共聚物，聚碳二亞胺溶液可藉由於非質子有機溶劑中進行碳二亞胺化反應而獲得。為此目的而使用之非質子有機溶劑之範例包含苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、四甲基苯、傘花素、二乙基苯等烷基甲苯及烷基苯；及萘、四氫呋喃、二氧陸圜、丙酮、丁酮、四氯乙烯、環己酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等，其可被單獨使用或當作二種或二種以上之混合物使用，或可含有反應中不相關之成份。特別地，上述溶劑較佳為甲苯、二甲苯、苯、四氯乙烯、環己酮、三甲基苯、四甲基苯、傘花素、二乙基苯、萘、四氫呋喃及二氧陸圜。使用該等溶劑之量係希望使聚碳二亞胺於聚合物溶液中之濃度成為自 1 至 90%重量。當聚合物固體之濃度超過此範圍，黏度可能變高且溶液之儲存穩定性亦可能降低。另一方面，在濃度小於前述範圍之情況下，則須於所得聚合物模塑時，移除大量的溶劑，此舉係為不實用的。

接著，將利用參照實施例更明顯地說明本發明。

（實施例 1）

藉由混合及攪拌 24.5 克（141 毫莫耳）二異氰酸甲苯酯（異構物之混合物：異氰酸酯（Cosmonate T-80），三井武

田化學公司製造)、106克(423毫莫耳)4,4'-二異氰酸二苯甲烷(Cosmonate PH,三井武田化學公司製造)、29.6克(141毫莫耳)二異氰酸萘酯(Cosmonate ND,三井武田化學公司製造)、11.9克(70.6毫莫耳)1-萘基-異氰酸酯及212克甲苯。將此與1.36克(7.0毫莫耳)3-甲基-1-苯基-2-膦-1-氧化物混合,並同時攪拌加熱至80℃,然後保持2小時。藉由紅外線光譜分析證實反應之進行。明顯地,可觀察到異氰酸酯之N-C-O伸展振動(2270 cm^{-1})吸收減少及碳二亞胺之N-C-N伸展振動(2135 cm^{-1})吸收增加。邊攪拌,邊將因而所得之聚碳二亞胺溶液逐滴加入至1公升的庚烷,收集因而形成之沉澱物,並乾燥至得到聚合物132克。藉由塗布及乾燥此聚合物之甲苯溶液得到之薄膜,當用肉眼觀察為透明的,且以Abbe's折射計測量其折射率於589奈米為1.738。

溶劑甲苯於80℃在10mmHg減壓下,自從而得到之聚碳二亞胺溶液中移除,殘餘的固體物以J. Appl. Polym. Sci.,14, 35 (1970)描述之方法使用氫氧化鉀水溶液水解,然後使用醚類萃取。使用氣體層析-質譜儀(GC-MS)於最終的醚相中測定甲苯二胺、4,4'-二苯甲烷二胺及1,5-萘二胺。使用相對的標準樣品製備校正曲線供測定用。藉此確認甲苯二胺、4,4'-二苯甲烷二胺及1,5-萘二胺的量係為20:60:20相對比率。藉此確認前述之式(1)及式(2)中n/(m+n)為0.8。由此比率及以聚碳二亞胺溶液之GPC獲得的重量平均分子量7.8×10^3,能確認m+n為43。

（實施例 2）

藉由混合及攪拌 15.8 克（91 毫莫耳）二異氰酸甲苯酯（異構物之混合物：異氰酸酯（Cosmonate T-80），三井武田化學公司製造）、122 克（491 毫莫耳）4,4'-二異氰酸二苯甲烷（Cosmonate PH，三井武田化學公司製造）、68.8 克（327 毫莫耳）二異氰酸萘酯（Cosmonate ND，三井武田化學公司製造）、9.24 克（54.6 毫莫耳）1-萘基-異氰酸酯及 170 克甲苯。將此與 0.87 克（4.5 毫莫耳）3-甲基-1-苯基-2-膦-1-氧化物混合，並同時攪拌加熱至 80℃，然後保持 2 小時。藉由紅外線光譜分析證實反應之進行。明顯地，可觀察到異氰酸酯之 N-C-O 伸展振動（2270 cm^{-1}）吸收減少及碳二亞胺之 N-C-N 伸展振動（2135 cm^{-1}）吸收增加。邊攪拌，邊將因而所得之聚碳二亞胺溶液逐滴加入至 1 公升的庚烷，收集因而形成之沉澱物，並乾燥至得到聚合物 138 克。藉由塗布及乾燥此聚合物之甲苯溶液得到之薄膜，當用肉眼觀察為透明的，且以 Abbe's 折射計測量其折射率於 589 奈米為 1.744。

從而獲得之聚碳二亞胺溶液以如實施例 1 相同的方式處理以進行每一測定。結果，確認甲苯二胺、4,4'-二苯甲烷二胺及 1,5-萘二胺的量係為 10:54:36 相對比率。藉此確認前述之式（1）及式（2）中 n/(m+n)為 0.64。由此比率及以聚碳二亞胺溶液之 GPC 獲得的重量平均分子量 8.2×10^3，能確認 m+n 為 46。

（實施例 3）

藉由混合及攪拌 29.8 克（171 毫莫耳）二異氰酸甲苯酯（異構物之混合物：異氰酸酯（Cosmonate T-80），三井武田化學公司製造）、94.4 克（377 毫莫耳）4,4'-二異氰酸二苯甲烷（Cosmonate PH，三井武田化學公司製造）、64.9 克（308 毫莫耳）二異氰酸萘酯（Cosmonate ND，三井武田化學公司製造）、8.71 克（51.4 毫莫耳）1-萘基-異氰酸酯及 184 克甲苯。將此與 0.82 克（4.2 毫莫耳）3-甲基-1-苯基-2-膦-1-氧化物混合，並同時攪拌加熱至 80℃，然後保持 2 小時。藉由紅外線光譜分析證實反應之進行。明顯地，可觀察到異氰酸酯之 N-C-O 伸展振動（2270 cm^{-1}）吸收減少及碳二亞胺之 N-C-N 伸展振動（2135 cm^{-1}）吸收增加。邊攪拌，邊將因而所得之聚碳二亞胺溶液逐滴加入至 1 公升的庚烷，收集因而形成之沉澱物，並乾燥至得到聚合物 140 克。藉由塗布及乾燥此聚合物之甲苯溶液得到之薄膜，當用肉眼觀察為透明的，且以 Abbe's 折射計測量其折射率於 589 奈米為 1.757。

從而獲得之聚碳二亞胺溶液以如實施例 1 相同的方式處理以進行每一測定。結果，確認甲苯二胺、4,4'-二苯甲烷二胺及 1,5-萘二胺的量係為 20:44:36 相對比率。藉此確認前述之式（1）及式（2）中 n/(m+n)為 0.64。由此比率及以聚碳二亞胺溶液之 GPC 獲得的重量平均分子量 7.9×10^3，能確認 m+n 為 45。

本發明之聚碳二亞胺具有較一般之聚碳二亞胺高的折射率，且其之熱穩定性、加工性及模塑性係優良的。此外，

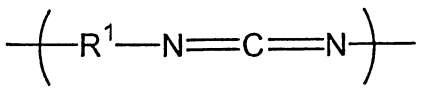
由於所得之聚合物為半硬化膜形式，其可被使用在諸如以壓製加工鏡片薄片之新領域。

當詳細說明本發明及參照其特殊的具體例，本發明將明顯地為熟悉該領域之技藝的人士能作各種不同的改變及修飾而不悖離本發明之範疇。

此申請案基於在2003年2月10日提出之日本專利申請案號 2003-032929，其之整件內容在此合併以供參考。

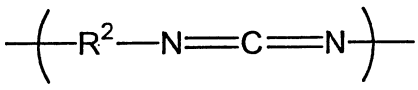
伍、中文發明摘要：

一種聚碳二亞胺共聚物，具有經由下式（1）以數目「m」表示之重複結構單元：



(1)

（其中 R^1 表示萘基）及經由下式（2）以數目「n」表示之重複結構單元：

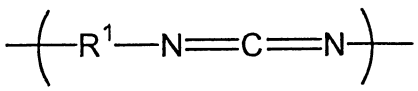


(2)

（其中 R^2 表示與上述 R^1 不同之有機二異氰酸酯殘餘物）及亦於其兩端具有自單異氰酸酯衍生之端結構單元，其中 m+n 係自 3 至 200 且 n/(m+n) 自 0.05 至 0.99。聚碳二亞胺具有較一般之相對物高的折射率，其之熱穩定性係優良的，且具有高的加工性及模塑性。

陸、英文發明摘要：

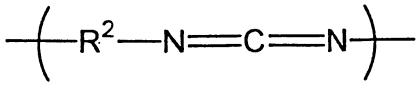
A polycarbodiimide copolymer having a repeating structural unit represented by the following formula (1) in a number "m":



(1)

(wherein R^1 means a naphthylene group) and a repeating structural unit represented by the following formula (2) in

a number "n":



(2)

(wherein R^2 means an organic diisocyanate residue other than the aforementioned R^1) and also having on both termini a terminal structural unit derived from a monoisocyanate, wherein m+n is from 3 to 200 and n/(m+n) is from 0.05 to 0.99. The polycarbodiimide which has a refractive index higher than the general counterparts, is excellent in heat stability and has high workability and moldability.

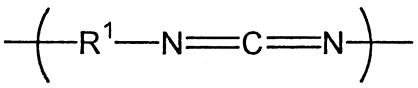
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

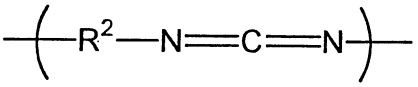
(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

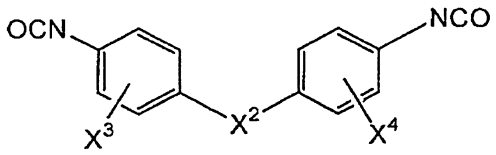


(2)

（式中，X^1代表具有1至5個碳原子之烷基、烷氧基（較佳具有自1至2個碳原子）或鹵素原子。）

具有此結構之二異氰酸酯，例如間-二異氰酸苯酯、2,4-二異氰酸甲苯酯、2,6-二異氰酸甲苯酯、6-甲氧基-2,4-二異氰酸苯酯、5-溴-2,4-二異氰酸甲苯酯以及能被舉例之類似物。

並且，另一芳香族之二異氰酸酯係為

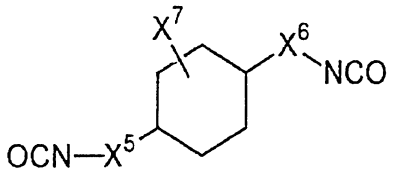


(4)

（其中X^2代表單鍵（直接鍵結），具有自1至5個碳原子之伸烷基、氧基、硫基(-S-)或亞磺醯基(-SO-)，且每一X^3及X^4代表具有自1至5個碳原子之烷基、烷氧基（以具有自1至2碳原子者較佳）或鹵素原子）。

具有此結構之二異氰酸酯，例如 4,4'-二異氰酸二苯甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二異氰酸二苯甲烷、4,4'-二苯基異丙基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸二苯醚、4,4'-硫化二苯二異氰酸酯、4,4'-硫氧化二苯二異氰酸酯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯基二異氰酸酯、3,3'-二溴-4,4'-二苯基二異氰酸酯以及能被舉例之類似物。

此外，該等具有下式(5)、(6)及(7)者亦能被當作脂肪族的有機二異氰酸酯使用。



(5)

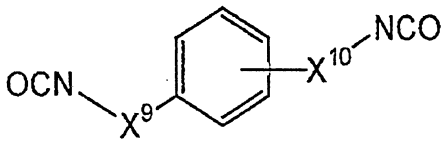
（此式中，每一 X^5 及 X^6 代表單鍵（直接鍵結）或具有 1 至 5 個碳原子之伸烷基，及 X^7 代表單鍵（直接鍵結）、具有 1 至 5 個碳原子之烷基或具有 1 至 5 個碳原子之伸烷基。）

具有此結構之二異氰酸酯，例如 4,4'-甲基二環己烷二異氰酸酯、去甲萓二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸環己烷、異佛爾酮二異氰酸酯、甲基二環己烷-2,4-二異氰酸酯、2,4-二（異氰酸甲基）環己烷以及能被舉例之類似物。

$$OCN-X^8-NCO \qquad (6)$$

（此式中，X^8 代表具有 1 至 18 個碳原子之伸烷基。）

具有此結構之二異氰酸酯，六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、八亞甲基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯以及能被舉例之類似物。



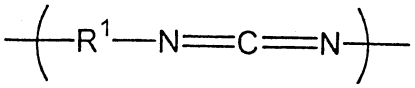
(7)

（此式中，每一 X^9 及 X^{10} 代表單鍵（直接鍵結）或具有 1 至 5 個碳原子之伸烷基。）

具有此結構之二異氰酸酯，亞二甲苯基二異氰酸酯、α，

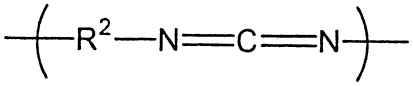
拾、申請專利範圍：

1.一種聚碳二亞胺共聚物，具有經由下式（1）以數目「m」重複結構單元：



(1)

（其中 R^1 表示萘基）及經由下式（2）以數目「n」重複結構單元：



(2)

（其中 R^2 表示與上述 R^1 不同之有機二異氰酸酯殘餘物）及亦於其兩端具有自單異氰酸酯衍生之端結構單元，其中 m+n 係自 3 至 200 且 n/(m+n) 自 0.05 至 0.99。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚碳二亞胺共聚物，其中前述式中 n 係自 3 至 198 之整數。

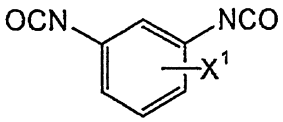
3.一種聚碳二亞胺共聚物溶液，包含一非質子有機溶劑及溶解於其中之申請專利範圍第 1 項之該聚碳二亞胺共聚物。

4.一種聚碳二亞胺共聚物溶液，包含一非質子有機溶劑及溶解於其中之申請專利範圍第 2 項之該聚碳二亞胺共聚物。

5.一種聚碳二亞胺共聚物之製造方法，包含於碳二亞胺觸媒存在下，使有機二異氰酸酯及單異氰酸酯進行碳二亞胺反應，其中該反應係在溫度自 0 至 120℃，使用基於總有機異氰酸酯之含 5 莫耳%或以上之二異氰酸萘酯進行，

其中，該有機異氰酸酯除二異氰酸萘酯外，其為至少一選自下列芳香族或脂肪族之二異氰酸酯所組成之族群：

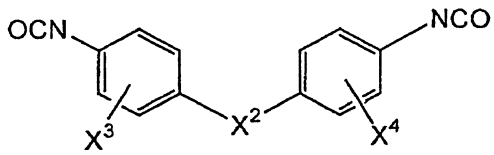
一具有下式(3)之芳香族二異氰酸酯：



(3)

其中，X^1代表具有1至5個碳原子之烷基、烷氧基或鹵素原子；

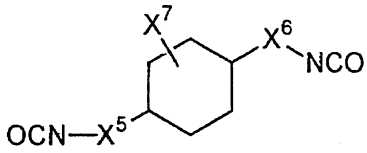
一具有下式(4)之芳香族二異氰酸酯：



(4)

其中，X^2代表單鍵(直接鍵結)，具有1至5個碳原子之伸烷基、氧基、硫基(-S-)或亞磺醯基(-SO-)，且每一X^3及X^4代表具有自1至5個碳原子之烷基、烷氧基或鹵素原子；

一具有下式(5)之脂肪族之有機二異氰酸酯：



(5)

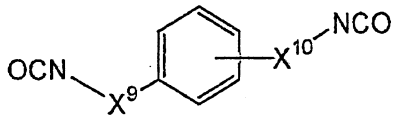
其中，每一X^5及X^6代表單鍵(直接鍵結)或具有1至5個碳原子之伸烷基，及X^7代表單鍵(直接鍵結)、具有1至5個碳原子之烷基或具有1至5個碳原子之伸烷基；

一具有下式(6)之脂肪族之有機二異氰酸酯：

$OCN-X^8-NCO$ （6）

其中，X^8代表具有1至18個碳原子之伸烷基；以及

一具有下式（7）之脂肪族之有機二異氰酸酯：



(7)

其中，每一X^9及X^{10}代表單鍵（直接鍵結）或具有1至5個碳原子之伸烷基。

拾壹、圖式：