



(21)申請案號：111140039

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08G63/08 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/22 日本 2021-173306

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

日本

(72)發明人：偉士大宗紀 ISHIO, MUNEKI (JP)；佐野友紀 SANO, YUKI (JP)；穗坂祐作

HOSAKA, YUSAKU (JP)

(74)代理人：王彥評

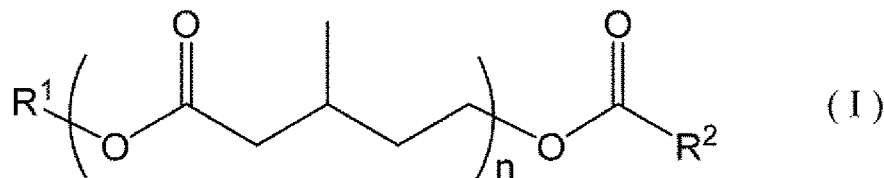
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

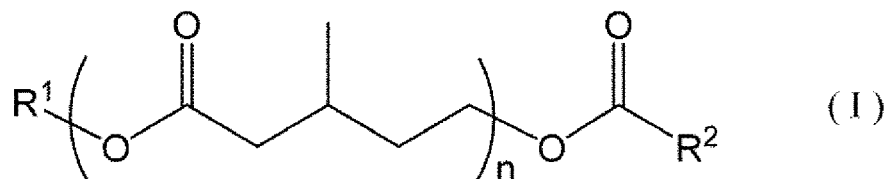
β-甲基-δ-戊內酯系聚合物

(57)摘要

一種 β-甲基-δ-戊內酯系聚合物，其係以下述通式(I)表示。



特徵化學式：



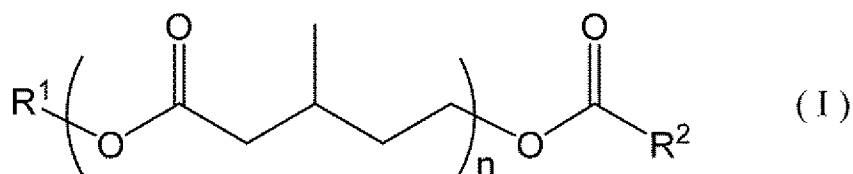
【發明摘要】

【中文發明名稱】

β -甲基- δ -戊內酯系聚合物

【中文】

一種 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其係以下述通式 (I) 表示。



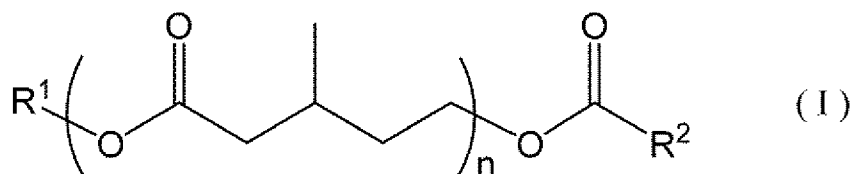
【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

β -甲基- δ -戊內酯系聚合物

【技術領域】

【0001】本發明係關於 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物。

【先前技術】

【0002】從地球環境保護的立場來看，在廣泛的領域中都要求製品中所使用的塑膠材料對環境負擔的減少。為了減輕對環境的負擔，正在積極推行使用作為「生物分解性塑膠」之一的聚乳酸之塑膠材料的開發。然而，由聚乳酸構成之成形體比石油系塑膠脆，在黏性、柔軟性、及耐熱性等方面有較差的傾向，此外由於容易水解，故作為樹脂材料的用途受到限制。

因此，已知有將生物分解性脂肪族聚酯與聚乳酸混合而得的樹脂組成物，並藉由將上述樹脂組成物成形而改善聚乳酸的缺點同時賦予各種物性的成形品。例如：於專利文獻 1 中揭示：一種生物分解性繩，其含有乳酸系聚合物、除上述乳酸系聚合物以外之生物分解性脂肪族聚酯、及助滑劑。其記載了上述生物分解性繩具有生物分解性，並可以現有的捆扎機連續捆扎。又，於專利文獻 2 中揭示：一種生物分解性塑膠或者薄片，其係由聚乳酸系聚合物與生物分解性脂肪族聚酯構成。其記載了上述生物分解性塑膠或者薄片在耐衝擊性方面相當優異。

【0003】又，亦有對關於如上述之與聚乳酸混合的

生物分解性脂肪族聚酯，進行賦予各種物性的研討。例如：專利文獻 3 有揭示一種作為生物分解性脂肪族聚酯之具有熱安定性且為液狀的烷基- δ -戊內酯系聚酯。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本特開平 9-111107 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2001-115350 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 3-181516 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】於專利文獻 1 及 2 中記載，可使用將環狀內酯類開環聚合而成之脂肪族聚酯作為生物分解性脂肪族聚酯。然而，關於上述脂肪族聚酯，並無分子量、黏度及具體的結構等詳細的揭示。

於專利文獻 3 的參考例 1 中，揭示了一種將聚(β -甲基- δ -戊內酯)二醇之兩末端以醋酸酐改性而成之液狀的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(平均分子量：1,700)。然而，於專利文獻 3 中，並未具體揭示關於上述聚合物對樹脂之改質效果。

【0006】因此，本發明提供一種 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其可用來作為樹脂的優異改質劑。

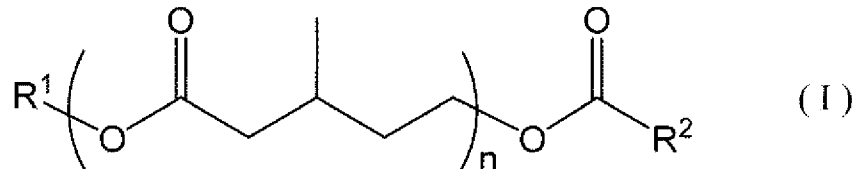
[用以解決課題之手段]

【0007】為了解決上述課題而專心研討之結果，本發明者們想到下述本發明，發現可解決該課題。

亦即，本發明如下所述。

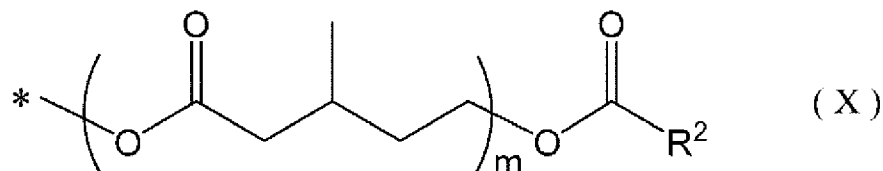
【0008】 [1] 一種 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其係以下述通式(I)表示。

【0009】



【0010】 [通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、碳數 7~12 之芳基烷基、於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。下述式(X)中，* 所示之鍵結鍵(bonding hand)係與前述碳數 1~20 之直鏈狀烷基或碳數 3~20 之分支狀烷基鍵結。

【0011】



【0012】 R^2 表示碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 7~12 之芳基烷基。

但，不為： R^1 係於乙基的末端碳原子上所鍵結的 1

個氫原子被前述式(X)所示之基取代，且全部的 R^2 同時為甲基。

n 為 8~1,000 之整數， m 為 8~1,000 之整數。

R^2 及 m 存在複數個的情況下，此等可相同，亦可彼此相異。

[2] 如上述[1]記載之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中上述 R^1 係碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、碳數 7~12 之芳基烷基、於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

[3] 如上述[1]記載之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，上述 R^1 係碳數 1~16 之直鏈狀或分支狀烷基。

[4] 如上述[1]記載之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中上述 R^1 係於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

[5] 如上述[1]記載之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中上述 R^1 係於碳數 3~10 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

[6] 如上述[1]~[5]中任一項記載之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中上述 R^2 係碳數 1~10 之直鏈狀烷基、

或碳數 6~12 之芳基。

[發明之效果]

【0013】根據本發明，可提供一種 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其可用來作為樹脂的優異改質劑。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0014】以下，基於本發明的實施態樣的一例進行說明。然而，以下所示之實施態樣係用以將本發明之技術思想具體化的例示，本發明並不限於以下之記載。

又，在本說明書中，呈現了實施態樣的較佳形態，而組合 2 種以上之單獨的較佳形態者亦為較佳形態。當以數值範圍表示的事項有若干個數值範圍時，可選擇性地組合該等下限值與上限值作為較佳形態。

此外，在本說明書中，當有「XX~YY」之數值範圍的記載時，意指「XX 以上 YY 以下」。當僅有「分子量」記載時，只要沒有特別指明，係指「數量平均分子量」。又，所謂的「黏度」係意指以 E 型黏度計測量之黏度。

【0015】本實施態樣的 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，藉由具有上述通式(I)所示之結構，而可用來作為樹脂之優異的改質劑。

又，本實施態樣之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物(以下有時簡稱為「聚合物」)係將 β -甲基- δ -戊內酯開環聚合

之聚合物，因在分子末端之至少一個羥基被其他官能基改性，故可成為熱分解性的降低受到抑制之聚合物。又，聚合物被期待可依據分子末端的結構及末端數，而展現在耐水解性之提升、其他功能、及操作性平衡良好的改質效果。又，因聚合物的原料為 β -甲基- δ -戊內酯，故被認為具有良好的生物分解性。

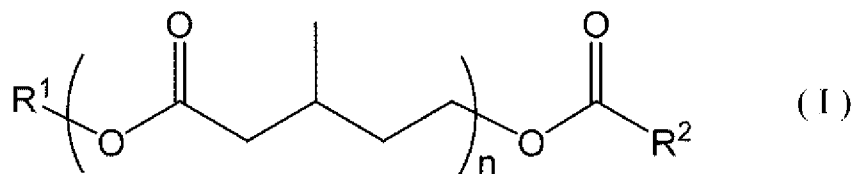
此外，本實施態樣的聚合物亦可具有高黏度，而可期待作為具有良好黏著性之黏著劑的材料之用途。

【 0016 】

< β -甲基- δ -戊內酯系聚合物>

本實施態樣的聚合物係以下述通式(I)表示。

【 0017 】



【 0018 】 通式(I)中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 7~12 之芳基烷基。此外，在上述「分支狀烷基」的情況下，碳數為 3~20，在上述「分支狀烯基」的情況下，碳數為 3~20。

【 0019 】 作為碳數 1~20 之直鏈狀烷基，可列舉例如：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二

十烷基等。

作為碳數 3~20 之分支狀烷基，可列舉例如：異丙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、三級丁基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、2-乙基丙基、1,1-二乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、1-丙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、4,4-二甲基戊基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、4-乙基戊基、1-丙基戊基、2-丙基戊基、1-丁基戊基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、5,5-二甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-丙基己基、2-丙基己基、3-丙基己基、1-丁基己基、2-丁基己基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、6-甲基庚基、6,6-二甲基庚基、1-乙基庚基、2-乙基庚基、3-乙基庚基、4-乙基庚基、5-乙基庚基、1-丙基庚基、2-丙基庚基、3-丙基庚基、1-甲基辛基、2-甲基辛基、3-甲基辛基、4-甲基辛基、5-甲基辛基、6-甲基辛基、7-甲基辛基、7,7-二甲基辛基、1-乙基辛基、2-乙基辛基、3-乙基辛基、4-乙基辛基、5-乙基辛基、6-乙基辛基、1-甲基壬基、2-甲基壬基、3-甲基壬基、4-甲基壬基、5-甲基壬基、6-甲基壬基、7-甲基壬基、8-甲基壬基、3,5,5-三甲基己基等。

【0020】碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 1~16 之直鏈狀或分支狀烷基，更佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基，進一步較佳為碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀烷基。具體而言，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丁基、3-甲基丁基、正戊基、2,2-二甲基丙基。

【0021】作為碳數 2~20 之直鏈狀烯基，可列舉例如：乙烯基、正丙烯基、正丁烯基(例如：2-丁烯基及 3-丁烯基)、正戊烯基(例如：3-戊烯基及 4-戊烯基)、正己烯基(例如：1-己烯基及 5-己烯基)、正庚烯基(例如：1-庚烯基及 1,3-庚二烯基)、正辛烯基(例如：7-辛烯基及 2,7-辛二烯基)、正壬烯基(例如：3-壬烯基及 3,6-壬二烯基)、正癸烯基(例如：1,3-癸二烯基及 1,3,5-癸三烯基)、正十一烯基(例如：2-十一烯基及 2,4-十一碳二烯基)、正十二烯基(例如：2-十二烯基)、正十三烯基(例如：2-十三烯基)、正十四烯基(例如：2-十四烯基)、正十五烯基(例如：2-十五烯基)、正十六烯基(例如：2-十六烯基)、正十七烯基(例如：2-十七烯基)、正十八烯基(例如：2-十八烯基)、正十九烯基(例如：2-十九烯基)、正二十烯基(例如：2-二十烯基)等。

作為碳數 3~20 之分支狀烯基，可列舉例如：異丙烯基、1-甲基丙烯基、2-甲基丙烯基、三級丁烯基、1,1-二甲基丙烯基、2,2-二甲基丙烯基、1,2-二甲基丙烯基、1-乙基丙烯基、2-乙基丙烯基、1,1-二乙基丙烯基、1-甲基丁烯基、2-甲基丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、

3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基丁烯基、2,2-二甲基丁烯基、3,3-二甲基丁烯基、1,3,3-三甲基丁烯基、1-乙基丁烯基、2-乙基丁烯基、3,3-二甲基丁烯基、1-丙基丁烯基、1-甲基戊烯基、2-甲基戊烯基、3-甲基戊烯基、4-甲基戊烯基、4,4-二甲基戊烯基、1-乙基戊烯基、2-乙基戊烯基、3-乙基戊烯基、4-乙基戊烯基、1-丙基戊烯基、2-丙基戊烯基、1-丁基戊烯基、1-甲基己烯基、2-甲基己烯基、3-甲基己烯基、4-甲基己烯基、5-甲基己烯基、5,5-二甲基己烯基、1-乙基己烯基、2-乙基己烯基、3-乙基己烯基、4-乙基己烯基、1-丙基己烯基、2-丙基己烯基、3-丙基己烯基、1-丁基己烯基、2-丁基己烯基、1-甲基庚烯基、2-甲基庚烯基、3-甲基庚烯基、4-甲基庚烯基、5-甲基庚烯基、6-甲基庚烯基、6,6-二甲基庚烯基、1-乙基庚烯基、2-乙基庚烯基、3-乙基庚烯基、4-乙基庚烯基、5-乙基庚烯基、1-丙基庚烯基、2-丙基庚烯基、3-丙基庚烯基、1-甲基辛烯基、2-甲基辛烯基、3-甲基辛烯基、4-甲基辛烯基、5-甲基辛烯基、6-甲基辛烯基、7-甲基辛烯基、7,7-二甲基辛烯基、1-乙基辛烯基、2-乙基辛烯基、3-乙基辛烯基、4-乙基辛烯基、5-乙基辛烯基、6-乙基辛烯基、1-甲基壬烯基、2-甲基壬烯基、3-甲基壬烯基、4-甲基壬烯基、5-甲基壬烯基、6-甲基壬烯基、7-甲基壬烯基、8-甲基壬烯基、3,5,5-三甲基己烯基等。

【0022】碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 2~15 之直鏈狀或分支狀

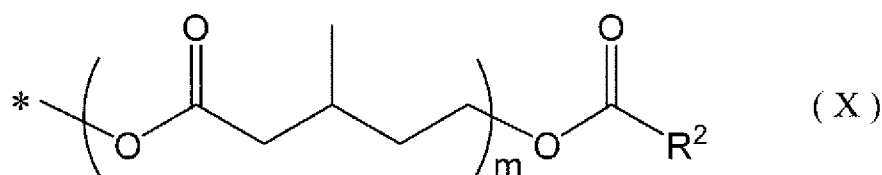
烯基，更佳為碳數 3~10 之直鏈狀或分支狀烯基，進一步較佳為碳數 3~6 之直鏈狀或分支狀烯基。

【0023】作為碳數 6~12 之芳基，可列舉苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-萘基等。較佳為苯基。

作為碳數 7~12 之芳基烷基，可列舉苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、萘基甲基、萘基乙基等。較佳為苯基甲基。

【0024】又，通式(I)中，除上述取代基以外， R^1 表示於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。下述式(X)中，* 所示之鍵結鍵係與碳數 1~20 之直鏈狀烷基或碳數 3~20 之分支狀烷基鍵結。

【0025】



【0026】上述式(X)中之 R^2 係與後述之 R^2 同義。

與上述式(X)鍵結之碳數 1~20 之直鏈狀烷基，同樣地可例示作為前述「碳數 1~20 之直鏈狀烷基」例示之基。與上述式(X)鍵結之碳數 1~20 之直鏈狀烷基，較佳為碳數 1~15 之直鏈狀烷基，更佳為碳數 1~10 之

直鏈狀烷基，進一步較佳為碳數 2~10 之直鏈狀烷基，進一步更佳為碳數 2~5 之直鏈狀烷基。

與上述式(X)鍵結之碳數 3~20 之分支狀烷基，同樣地可例示作為前述「碳數 3~20 之分支狀烷基」例示之基。與上述式(X)鍵結之碳數 3~20 之分支狀烷基，較佳為碳數 3~15 之分支狀烷基，更佳為碳數 3~10 之分支狀烷基，進一步較佳為碳數 3~6 之分支狀烷基，亦可為碳數 3~5 之分支狀烷基。

又，亦可為於碳數 3~20 之分支狀烷基的全部末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

【0027】 m 表示平均重複次數，其為 8~1,000 之整數，較佳為 8~800，更佳為 10~500，進一步較佳為 10~300，亦可為 10~100，亦可為 10~80，亦可為 10~60。若 m 為小於 8 之整數，則恐會難以得到改質效果。又，若 m 為超過 1,000 之整數，則作為改質劑之操作性及生產性恐會變差。

R^1 中，上述式(X)所示之基存在複數個的情況下，此等可相同，亦可彼此相異。

上述式(I)中， R^2 及 m 有存在複數個的情形。 R^2 存在複數個的情況下，此等可相同，亦可彼此相異。又， m 存在複數個的情況下，此等可相同，亦可彼此相異。

【0028】在 R^1 表示於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，作為上述通式(I)

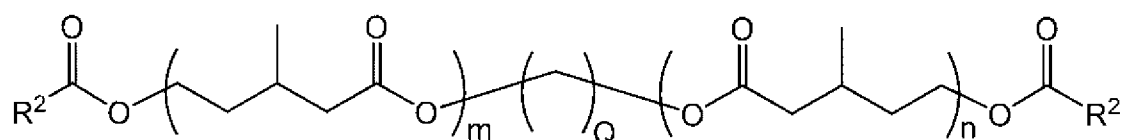
可具體例示下述結構。

<例 1>

在 R^1 表示於碳數 Q 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-a) 表示。但， Q 為 1~20 之整數。

【0029】

通式 (I-a)



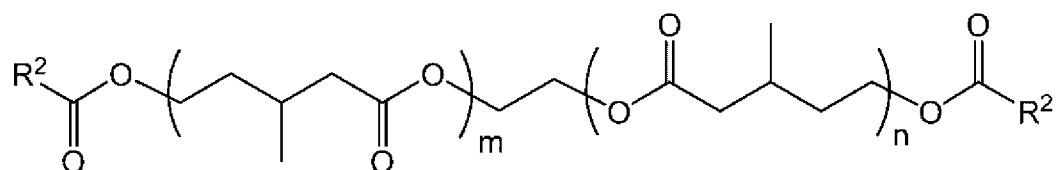
【0030】

<例 2>

在 R^1 表示於乙基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-b) 表示。

【0031】

通式 (I-b)



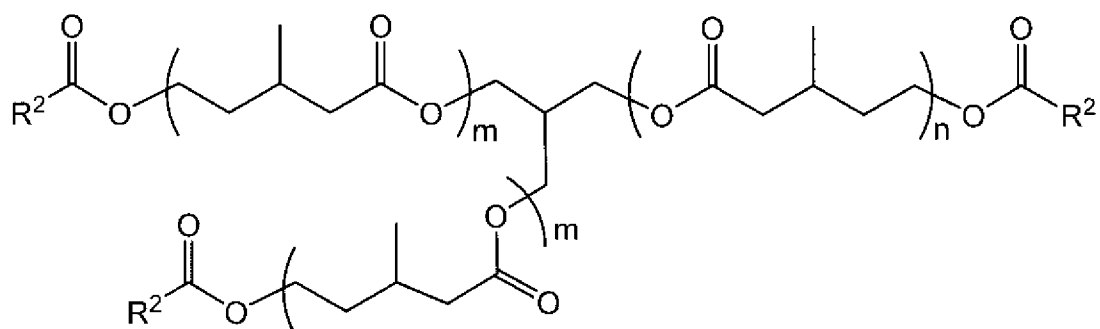
【0032】在 R^1 表示於碳數 3~20 之分支狀烷基的至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，作為上述通式 (I) 可具體例示下述結構。

<例 3>

在 R^1 表示於 2-甲基丙基的全部末端碳原子中之上述碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-c) 表示。

【 0033 】

通式 (I-c)



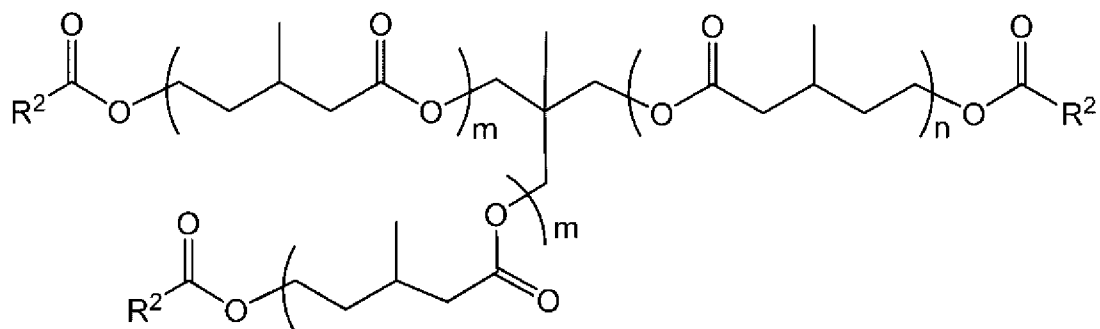
【 0034 】

<例 4>

在 R^1 表示於 2,2-二甲基丙基的 2 個末端碳原子中之上述碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-d) 表示。

【 0035 】

通式 (I-d)



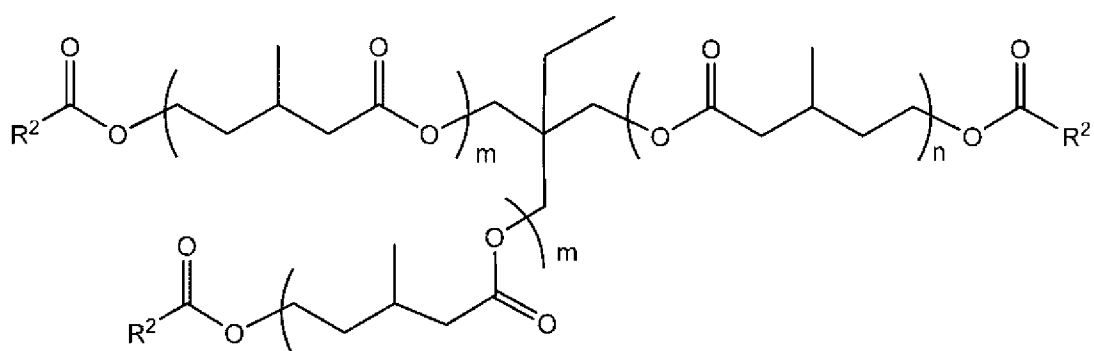
【 0036 】

<例 5>

在 R^1 表示於 2,2-二甲基丁基的 2 個末端碳原子中之上述碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-e) 表示。

【 0037 】

通式 (I-e)



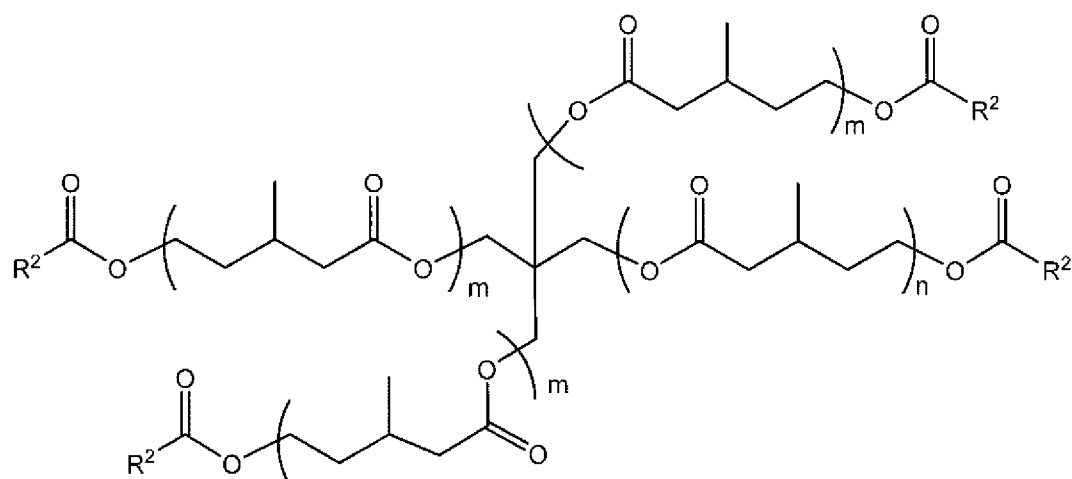
【 0038 】

<例 6>

在 R^1 表示於 2,2-二甲基丙基的全部末端的碳原子中之上述碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基的情況下，上述通式 (I) 係以下述通式 (I-f) 表示。

【 0039 】

通式 (I-f)



【0040】從易於得到改質效果的觀點來看， R^1 較佳為碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀烯基、碳數 6~12 之芳基、碳數 7~12 之芳基烷基、於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

【0041】通式 (I) 中， R^2 表示碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 7~12 之芳基烷基。此外，在上述「分支狀烷基」的情況下，碳數為 3~20，在上述「分支狀烯基」的情況下，碳數為 3~20。

R^2 表示之碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基，同樣地可例示作為前述「碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基」例示之基。 R^2 表示之碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 1~15 之直鏈

狀或分支狀烷基，更佳為碳數 1~10 之直鏈狀或分支狀烷基，進一步較佳為碳數 1~5 之直鏈狀或分支狀烷基。具體而言，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丁基、正戊基、2,2-二甲基丙基。

【0042】 R^2 表示之碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基，同樣地可例示作為前述「碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基」例示之基。 R^2 表示之碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基，從操作性的觀點來看，較佳為碳數 2~15 之直鏈狀或分支狀烯基，更佳為 3~10 之直鏈狀或分支狀烯基，進一步較佳為碳數 3~6 之直鏈狀或分支狀烯基。

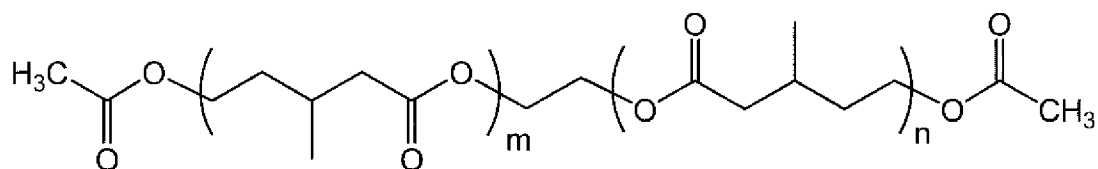
R^2 表示之碳數 6~12 之芳基，同樣地可例示作為前述「碳數 6~12 之芳基」例示之基。 R^2 表示之碳數 6~12 之芳基較佳為苯基。

R^2 表示之碳數 7~12 之芳基烷基，同樣地可例示作為前述「碳數 7~12 之芳基烷基」例示之基。 R^2 表示之碳數 7~12 之芳基烷基較佳為苯基甲基。

從易於得到改質效果的觀點來看， R^2 較佳為碳數 1~10 之直鏈狀烷基、或碳數 6~12 之芳基。

【0043】本實施態樣的聚合物，在上述通式(I)中，不為： R^1 係於乙基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被上述式(X)所示之基取代，且全部的 R^2 同時為甲基。亦即，本實施態樣的聚合物非為以下通式所示之聚合物。

【0044】



【0045】在連接 n 的重複單元及 m 的重複單元的鏈結部分(連接部分)相對較短的情況下，耐水解的改質效果有容易降低的傾向。再者，在 2 個末端為乙醯基的情況下，有無法充分展現改質效果與聚合物之耐熱性兼具的傾向。另一方面，在連接部分具有分支狀且末端乙醯基之數量增加的情況下，有展現在耐水解性、與樹脂之相容性改善等的功能及操作性平衡良好的改質效果之傾向。特別是，上述通式所示之聚合物的分子量越小(例如：數量平均分子量小於 2,000)，則有越難得到作為改質劑之效果的傾向。

【0046】 n 表示平均重複次數，其為 8~1,000 之整數，較佳為 8~800，更佳為 10~600，進一步較佳為 10~500，進一步更佳為 10~300。若 n 為小於 8 之整數，則恐會變得難以得到改質效果。又，若 n 為超過 1,000 之整數，則作為改質劑之操作性及生產性恐會變差。

【0047】

(數量平均分子量)

從易於得到改質效果的觀點來看，聚合物之數量平均分子量較佳為 2,000 以上，更佳為 2,500 以上，進一步較佳為 3,000 以上。又，從成形時之操作性及生產性的觀點來看，聚合物之數量平均分子量較佳為 100,000 以下，更佳為 80,000 以下，進一步較佳為 50,000 以下。

亦即，聚合物之數量平均分子量較佳為 2,000 以上 100,000 以下。

在本說明書中記載之「數量平均分子量」係全為藉由凝膠滲透層析術(GPC)測量所求得之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量。詳細測量方法可根據實施例中記載的方法。

【 0048 】

(重量平均分子量)

聚合物之重量平均分子量較佳為 3,000 以上 200,000 以下。若重量平均分子量為 3,000 以上，則容易表現良好的黏度。若重量平均分子量為 200,000 以下，則成形時之操作性及生產性容易變得優異。聚合物之重量平均分子量更佳為 3,700 以上，進一步較佳為 4,500 以上。又，聚合物之重量平均分子量更佳為 160,000 以下，進一步較佳為 125,000 以下，更佳為 100,000 以下。

本說明書中， β -甲基- δ -戊內酯系聚合物之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析術(GPC)測量所求得之標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量。詳細測量方法可根據實施例中記載的方法。

【 0049 】

(黏度)

本發明中所謂的「黏度」係以 E 型黏度計測量聚合物之黏度。測量溫度可因應分子量等而最適化。

較佳黏度範圍係因聚合物的用途而異，但從為了充分展現基材保持性、強度、接著性等之功能的觀點來

看，較佳為在 80°C 為 400mPa·s 以上，更佳為在 80°C 為 1,000mPa·s 以上。

又，聚合物之黏度的上限值並無限制，只要以 E 型黏度計測量即可。此外，在藉由 E 型黏度計之測量中，例如：在聚合物之分子量超過 25,000 左右的情況下，由於黏度過高，即使提高測量溫度測量亦變得困難。

聚合物由於例如：在 80°C 具有 400~150,000mPa·s 之黏度，故適合作為聚乳酸等之樹脂的改質劑。又，聚合物由於在 80°C 具有 400~150,000mPa·s 之黏度，故亦可期待作為具有良好黏著性之黏著劑的材料之用途。

又，在以 E 型黏度計測量聚合物時，測量溫度可因應分子量等而設定。聚合物較佳之實施態樣亦為例如：在 30°C 較佳為具有 3,500~150,000mPa·s 之黏度，更佳為具有 4,000~150,000mPa·s 之黏度。又，聚合物較佳之實施態樣亦為例如：在 60°C 較佳為具有 650~150,000mPa·s 之黏度，更佳為具有 800~150,000mPa·s 之黏度。

【0050】

<製造方法>

本實施態樣的聚合物之製造方法沒有特別限定。另一方面，從生產性及簡便性的觀點、或者在製造高分子量之聚合物的情況下，較佳係採用一種製造方法，其包含在反應液中添加末端改性劑而進行末端改性反應之步驟(以下亦稱「反應步驟」)，其中該反應液係使 β -甲基

- δ -戊內酯、醇化合物或水、與鹼觸媒反應而成。

上述製造方法，其特徵在於在反應液中直接添加末端改性劑，其中該反應液係使 β -甲基- δ -戊內酯、醇化合物或水、與鹼觸媒反應而成。亦即，可在將 β -甲基- δ -戊內酯開環聚合後，暫時不將開環聚合物取出，而於進行開環聚合之反應器中添加末端改性劑，進行開環聚合物之末端改性。由於反應步驟係在一鍋(one pot)中進行開環聚合反應與末端改性反應，故上述製造方法可以說是經簡化之製程。

此外，本實施態樣的聚合物並不限於上述製造方法所製造者。

【0051】於此，在專利文獻 3 之參考例 1 中，記載藉由末端改性降低分子量。

通常， β -甲基- δ -戊內酯藉由開環聚合反應，而成為於末端具有羥基之開環聚合物。由於如此開環聚合物於末端具有羥基，因此容易發生解聚合。由於暫時取出的開環聚合物的末端改性是在較高溫(100°C左右)下進行的，因此熱分解速度亦有變高的傾向，開環聚合物產生解聚合而被認為分子量降低。

另一方面，若為上述製造方法，即使對末端改性，也不會低分子量化，而可成為高分子量之聚合物。

【0052】

[醇化合物或水]

作為本實施態樣中可使用之醇化合物，只要可得到本發明的效果，則無特別限定。

醇化合物可列舉例如：碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀脂肪族烴之醇、碳數 6~12 之芳香族烴之醇、碳數 7~12 之烷基芳香族烴之醇等。此等醇化合物亦可具有飽和或不飽和烴基。此外，在上述「分支狀脂肪族烴之醇」的情況下，碳數為 3~20。

又，醇化合物可為一元醇，亦可為二元醇及三元醇等之多元醇。

作為本實施態樣中可使用之水，只要可得到本發明的效果，則無特別限定。可使用例如：自來水、蒸餾水、離子交換水、工業用水、去離子水等。

【0053】

[鹼觸媒]

作為本實施態樣中可使用之鹼觸媒，可列舉鹼金屬及鹼金屬化合物等之金屬觸媒、以及有機鹼化合物等。鹼觸媒可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

作為鹼金屬化合物，可列舉有機鹼金屬化合物、氫氧化鹼金屬化合物、氫化鹼金屬化合物，其中較佳為丁基鋰等之有機鋰化合物。

作為有機鹼化合物，可列舉例如：具有脒骨架或胍骨架之胺化合物。

又，作為鹼觸媒，可使用有機鎂化合物及有機鋅化合物等之金屬觸媒。

在反應步驟中，相對於醇化合物之羥基，較佳為添加 0.005~1.5 莫耳當量之鹼觸媒。又，在使用水的情況下，相對於水，較佳為添加 0.005~3.0 莫耳當量之鹼觸

媒。

【 0054 】

[β -甲基- δ -戊內酯]

作為本實施態樣中可使用之 β -甲基- δ -戊內酯，可使用藉由周知之方法製造者。例如：可將 2-羥基-4-甲基四氫吡喃等作為原料，並藉由周知之方法製造(日本特公平 6-53691 號等)。

又， β -甲基- δ -戊內酯係亦可使用市售品，無論是源自石化製品、或源自生物製品均可使用。

在反應步驟中，相對於醇化合物之羥基，較佳為添加 5~1,500 莫耳當量之 β -甲基- δ -戊內酯。又，在使用水的情況下，相對於水，較佳為添加 5~1,500 莫耳當量之 β -甲基- δ -戊內酯。

【 0055 】

[末端改性劑]

作為本實施態樣中可使用之末端改性劑，可列舉酸酐及酸鹵化物(酸鹵化物亦稱為「鹵化酯(halogenated ester)」)等。作為酸酐及酸鹵化物，只要可得到本發明的效果，則無特別限定。可使用例如：具有選自包含碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、及碳數 7~12 之芳基烷基之群組中之至少 1 種之基的酸酐及酸鹵化物。此外，在上述「分支狀烷基」的情況下，碳數為 3~20，在上述「分支狀烯基」的情況下，碳數為 3~20。

【 0056 】作為酸酐，具體而言，可列舉醋酸酐、草

酸酐、丙酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、安息香酸酐、酞酸酐、戊二酸酐、甲基丙烯酸酐、丁酸酐、異丁酸酐、1,8-萘二甲酸酐、三氟醋酸酐、環己烷甲酸酐等。

作為酸鹵化物，具體而言，可列舉乙醯氯、丙醯氯、丁醯氯、三氟乙醯氯、苯甲醯氯、2-呋喃甲醯氯、己醯氯、苯乙醯氯、乙醯溴、丙醯溴、苯甲醯溴等。

在反應步驟中，相對於醇化合物之羥基，較佳為添加 1.0~20.0 莫耳當量之末端改性劑。又，在使用水的情況下，相對於水，較佳為添加 1.0~20.0 莫耳當量之末端改性劑。

【0057】

[助觸媒]

在反應步驟中，因應需要，亦可添加助觸媒。

作為助觸媒，可使用例如：三乙胺、三丁胺、三辛胺、咪唑、吡啶、胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶等之胺化合物等。

在反應步驟中，相對於醇化合物之羥基，可添加 0.001~10 莫耳當量之助觸媒。又，在使用水的情況下，相對於水，可添加 0.001~10 莫耳當量之助觸媒。

【0058】

[溶媒]

反應步驟可在對開環聚合反應為非活性之溶媒的存在下進行。作為溶媒，可列舉例如：環己烷、甲基環己烷、正己烷、正戊烷等之脂肪族烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴。

【 0059 】

[反應條件]

在反應步驟中，使 β -甲基- δ -戊內酯、醇化合物或水、與鹼觸媒反應時的反應溫度，通常為 20~100℃即可，反應時間通常為 1 分鐘~24 小時。

又，在反應步驟中，於反應液中添加末端改性劑後，進行末端改性反應時之反應溫度通常為 20~80℃即可，反應時間通常為 1 分鐘~24 小時。

【 0060 】

<後處理步驟>

藉由通過上述反應步驟，可製造本實施態樣的聚合物。因應需要，為了將製造之聚合物單離，亦可進行後處理步驟。

作為後處理步驟，可自周知之方法中採用適當的方法。例如：可在使用反應溶媒、水將反應步驟後的反應混合物洗淨後，進行濃縮，並藉由蒸餾等一般的有機化合物之分離純化所使用之方法來進行純化。

【 0061 】

<用途>

本實施態樣的聚合物適合作為樹脂之改質劑。又，作為本實施態樣的聚合物的其他用途，可列舉例如：黏著劑及接著劑。

使用本實施態樣的聚合物作為樹脂之改質劑的情況下，作為改質之樹脂，可例舉例如：生質樹脂、生物分解性樹脂及廣用熱塑性樹脂。其中，可期待生質樹脂及

生物分解性樹脂之更優異的改質效果。

【0062】作為上述生質樹脂或生物分解性樹脂，可列舉例如：聚乳酸(PLA)、聚己內酯(PCL)、聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)、聚琥珀酸己二酸丁二醇酯(PBSA)、聚己二酸對酞酸丁二醇酯(PBAT)、聚乙醇酸(PGA)、聚吡喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚羥基烷酸酯(PHA)〔例如：聚羥基丁酸酯(PHB)、聚羥基丁酸酯纈草酸酯(PHBV)、3-羥基酪酸-3-羥基己酸共聚聚酯等〕、醋酸纖維素(CA)、澱粉聚酯(Mater-Bi(註冊商標))。

【0063】作為上述廣用熱塑性樹脂，可列舉適當加工溫度為 200°C 以下左右之熱塑性樹脂及熱塑性彈性體。作為上述熱塑性樹脂，可列舉例如：聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚對酞酸乙二酯(PET)、聚對酞酸琥珀酸乙二醇酯(PETS)。作為上述熱塑性彈性體，可列舉例如：烯烴系、苯乙烯系、酯系、胺基甲酸酯系、丙烯酸系、氯乙烯系、醯胺系、及氟系之熱塑性彈性體。作為具體例，可列舉聚酯彈性體(TPC)、熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)等。

又，作為上述廣用熱塑性樹脂，可列舉對超過 200°C 左右之溫度具有高耐熱性的熱塑性樹脂(亦稱為「高耐熱性樹脂」)。作為上述高耐熱性樹脂，可列舉例如：聚醯胺(PA)、聚縮醛(POM)、氟樹脂〔例如：聚

四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基氟樹脂(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)等〕、聚對酞酸環己烷二甲酯(PCT)、聚甲基戊烯(PMP)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚對酞酸丁二酯(PBT)。

此外，使用本實施態樣的聚合物而改質之樹脂並不限於上述生質樹脂、生物分解性樹脂及廣用熱塑性樹脂。

[實施例]

【0064】以下，藉由實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並非限於此等。

【0065】

<測量及評價方法>

藉由以下方法，測量或評價各種物性。

【0066】

[數量平均分子量]及[重量平均分子量]

分別將在實施例及比較例所得到之聚合物作為試料，以標準聚苯乙烯換算分子量計，藉由凝膠滲透層析術(GPC)，求得數量平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)。具體的測量方法如下。

【0067】

<在 M_n 小於 15,000 的情況下>

M_n 小於 15,000 的試料係如下測量，求得 M_n 及 M_w 。

使用四氫呋喃(THF)溶液作為溶析液。秤量以樹脂換算之試料 10mg，使之溶解於 1mL 的上述溶析液中。

使該溶液通過 0.2 μ m 的膜過濾器以製作測量樣品。測量條件設定如下。

(測量條件)

裝置：HLC-EcoSEC8320GPC (TOSOH 股份有限公司製)

管柱：串聯連接 3 根 KF-803 KF-802.5 KF-802(昭和電工股份有限公司製)。

溶析液：四氫呋喃

流速：0.9mL/分鐘

樣品注入量：30 μ L

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準聚苯乙烯：使用 TOSOH 股份有限公司製 PSt Oligomer Kit(分子量 589~98,900)，並以 3 次式逼近。

檢測器：RI 檢測器

【0068】

<在 M_n 為 15,000 以上的情況下>

M_n 為 15,000 以上的試料係如下測量，求得 M_n 及 M_w 。

使用四氫呋喃(THF)溶液作為溶析液。秤量以樹脂換算之試料 1.0mg，使之溶解於 1mL 的上述溶析液中。使該溶液通過 0.2 μ m 的膜過濾器以製作測量樣品。測量條件設定如下。

(測量條件)

裝置：HLC-8220GPC (TOSOH 股份有限公司製)

管柱：串聯連接 2 根 TSK-gel SuperMultiporeHZ-

M(TOSOH 股份有限公司製)。

溶析液：四氫呋喃

流速：0.35mL/分鐘

樣品注入量：10 μ L

管柱溫度：40 $^{\circ}$ C

標準聚苯乙烯：使用 GL Sciences 股份有限公司製聚苯乙烯分子量 Standard(分子量 580~1,214,000)，並以 3 次式逼近。

檢測器：RI 檢測器

【0069】

[黏度]

使用 E 型黏度計(製品名：TVE-25 型黏度計，東機產業股份有限公司製)，以表 1 所示之測量溫度測量聚合物之黏度(單位：mPa·s)。

【0070】

[熱重分析(5%重量減少溫度)]

使用熱重分析(製品名：TGA/DSC1，Mettler-Toledo 公司製)，在氮氣環境下(流量：100mL/分鐘)，從 50 $^{\circ}$ C 以 10 $^{\circ}$ C/分鐘的速度升溫至 500 $^{\circ}$ C 時，測量 5% 重量減少的溫度。

【0071】

<改質評價>

針對於實施例及比較例所得到之聚合物，如下進行作為改質劑之評價。

[玻璃轉移溫度]

(1)混練品製作

使用 Labo Plastomill(裝置名：3S150，東洋精機製作所股份有限公司製)，將聚乳酸 100 質量份(NatureWorks 公司製，商品名 INGEO 2500HP；熔點 177°C)、與於實施例或比較例所得到之聚合物 10 質量份，以 210°C、50rpm 混練 5 分鐘。

(2)玻璃轉移溫度

使用示差掃描熱量測量器(裝置名：DSC25、TA Instrument 公司製)，使於上述混練之樹脂在氮流量下(100mL/分鐘)以 10°C/分鐘，從 30°C升溫至 220°C，在 220°C保持 5 分鐘後，以 10°C/分鐘使之降溫至 -70°C。評價在 -70°C保持 5 分鐘後以 10°C/分鐘使之升溫至 220°C時之玻璃轉移溫度。

【 0072 】

[拉伸伸長]

(1)伸度評價試驗片製作

使用減壓熱壓裝置(裝置名：IMC-183B、井元製作所股份有限公司製)，使用旋轉油泵將於上述(1)混練品製作之經混練的樹脂減壓至 -0.1MPaG，在 200°C預熱 5 分鐘後，以 70kN 加壓 3 分鐘。隨後，以具備水冷之冷壓裝置，以 70kgf/cm² 加壓 3 分鐘，製作厚度 0.5mm 之壓板。

從所得到之壓板沖裁 JIS3 號啞鈴型試驗片，使之於 80°C恆溫槽進行 16 小時結晶化處理。

(2)伸度評價

將於上述製作之啞鈴型試驗片，於 23°C、濕度 49% 下保管 24 小時以上，使用萬能材料試驗機(裝置名：INSTRON5900R-5666、Instron 公司製)，測量於 23°C、濕度 49%以拉伸速度 5mm/分鐘評價時之破裂應變值。測量值係採用 5 次之平均值。

【 0073 】

[衝擊強度]

(1)耐衝擊性評價試驗片製作

使用減壓熱壓裝置(井元製作所股份有限公司製「IMC-183B」)，使用旋轉油泵將於上述(1)混練品製作之經混練的樹脂減壓至 -0.1MPaG，在 200°C預熱 5 分鐘後，以 50kN 加壓 3 分鐘。隨後，以具備水冷之冷壓裝置，以 70kgf/cm² 加壓 3 分鐘，製作厚度 3.0mm 之壓板。

從所得到之壓板切出 80×10mm 的條狀片，使之於 80°C恆溫槽進行 16 小時結晶化處理。在長邊中央部進行 V 型缺口加工(剩餘寬度 8mm、前端半徑 0.25mm)，製作帶有缺口之條狀試驗片。

(2)耐衝擊性試驗

將所製作之帶有缺口之條狀試驗片，於 23°C、濕度 49%下保管 24 小時以上，使用夏皮(Charpy)耐衝擊試驗機(東洋精機製作所股份有限公司製「DG-CB」)，評價於 23°C、濕度 49%，以錘荷重 2J 測量時的衝擊強度。測量值係採用 10 次之平均值。

【 0074 】

[實施例 1]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 7.9g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2,025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.84mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 11.0g(108mmol)與已溶解在 5.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 0.55g(4.5mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 155g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式 (I) 所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【0075】

[實施例 2]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 1.6g(18.2mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2,025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.35mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 2.3g(22.5mmol)與已溶解在 1.1g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 0.11g(0.9mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯

及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 162g(0.016mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0076 】

[實施例 3]

將內容積 1,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 1.6g(18.2mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 623g(5,460mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰 (1.6M 己烷溶液)0.34mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 2.2g(21.8mmol)與已溶解在 1.1g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基氨基吡啶 0.11g(0.9mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 450g(0.016mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0077 】

[實施例 4]

將內容積 1,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 0.9g(10mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 627g(5,500mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰 (1.6M 己烷溶液)0.41mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 1.2g(12mmol)與已溶解在 1.0g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基氨基吡啶 0.06g(0.5mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 470g(0.01mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式 (I) 所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0078 】

[實施例 5]

將內容積 3,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 0.9g(10mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 913g(8,000mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰 (1.6M 己烷溶液)0.45mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 1.2g(12mmol)與已溶解在 1.0g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基氨基吡啶 0.06g(0.5mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 620g(0.008mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式 (I) 所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0079 】

[實施例 6]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入乙二醇 5.6g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.79mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入丁酸酐 34.2g(216mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 158g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I-b)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【0080】

[實施例 7]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入乙二醇 5.6g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.84mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入安息香酸酐 48.9g(216mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯

及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 153g(0.05mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I-b)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【 0081 】

[實施例 8]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入 1,4-丁二醇 8.1g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.79mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 22.1g(216mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 155g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I-a)所示(Q 表示 4)， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【 0082 】

[實施例 9]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入 1,9-壬二醇 14.4g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.80mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 22.1g(216mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 150g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式 (I-a) 所示 (Q 表示 9)， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【 0083 】

[實施例 10]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入鯨蠟醇 21.8g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰 (1.6M 己烷溶液) 0.84mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 11.0g(108mmol)與已溶解在 5.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 0.55g(4.5mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 158g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式 (I) 所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0084 】

[實施例 11]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入癸醇 14.2g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.80mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 11.0g(108mmol)與已溶解在 5.5g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 0.55g(4.5mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 151g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I)所示， R^1 、 R^2 、 n 係如表 1 所示。

【 0085 】

[實施例 12]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入三羥甲丙烷 12.1g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.79mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 33.1g(324mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基胺基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C 攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯

及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 145g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I-e)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【 0086 】

[實施例 13]

將內容積 2,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入三羥甲丙烷 12.1g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 1064g(9324mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.79mL，於 60°C攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 33.1g(324mmol)與已溶解在 11g 之 β -甲基- δ -戊內酯的 4-二甲基氨基吡啶 1.1g(9.0mmol)，於 60°C攪拌 60 分鐘，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 873g(0.08mmol)。

所得到之聚合物係如前述通式(I-e)所示， R^1 、 R^2 、 n 、 m 係如表 1 所示。

【 0087 】

[比較例 1]

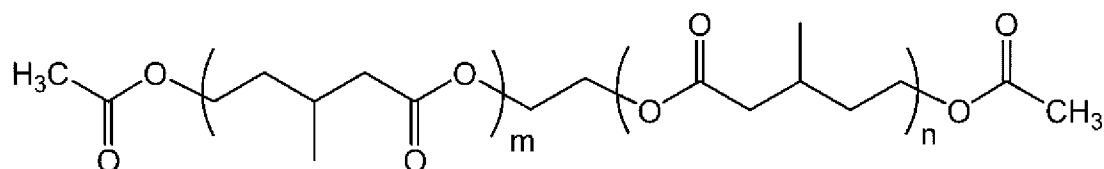
將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入乙二醇 5.6g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.78mL，於 60°C攪拌 60 分鐘。

接著，於上述玻璃製 4 口燒瓶中裝入醋酸酐 22.1g(216mmol)，於 100°C 攪拌 6 小時，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 114g(0.06mmol)。

所得到之聚合物係如下述通式所示， n 、 m 係如表 1 所示。

【 0088 】



【 0089 】

[比較例 2]

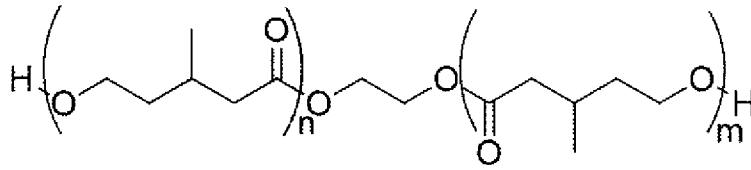
將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入乙二醇 5.6g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2,025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰 (1.6M 己烷溶液) 0.84mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘，進行開環聚合反應。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及薄膜蒸發器進行純化，得到聚合物 135g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如下述結構式 (II) 所示， n 、 m 係如表 1 所示。

【 0090 】

結構式 (II)



【 0091 】

[比較例 3]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入乙二醇 5.6g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.78mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘，進行開環聚合反應。

將包含所得到之開環聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、在大量己烷中再沉澱、及 80°C 真空下減壓乾燥進行純化。

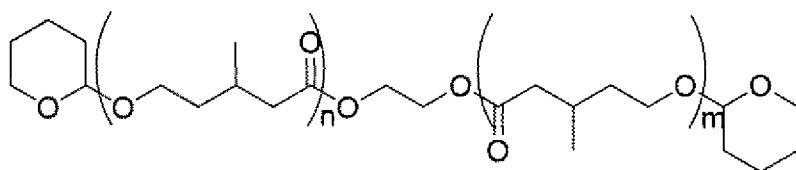
於內容積 3,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶中裝入作為溶媒之二氯甲烷 1500mL 後，裝入上述經純化之開環聚合物與 3,4-二氫-2H-吡喃 22.7g(270mmol)，然後裝入對甲苯磺酸吡啶鎂 0.9g(3.6mmol)，並於 25°C 攪拌 5 小時，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用二氯甲烷及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 114g(0.06mmol)。

所得到之聚合物係如下述結構式(III)所示，n、m 係如表 1 所示。

【 0092 】

結構式 (III)



【 0093 】

[比較例 4]

將內容積 500mL 之玻璃製 4 口燒瓶進行氮氣置換，並投入異戊醇 7.9g(90mmol)、 β -甲基- δ -戊內酯 231g(2,025mmol)，升溫至 60°C。向其中加入正丁基鋰(1.6M 己烷溶液)0.84mL，於 60°C 攪拌 60 分鐘，進行開環聚合反應。

將包含所得到之開環聚合物的反應溶液，藉由利用甲苯及水之萃取、及薄膜蒸發器進行純化。

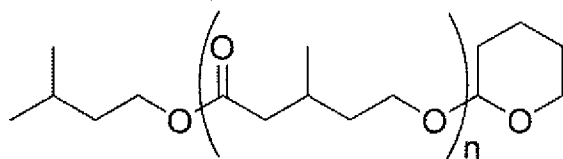
於內容積 3,000mL 之玻璃製 4 口燒瓶中裝入作為溶媒之二氯甲烷 1500mL 後，裝入上述經純化之開環聚合物與 3,4-二氫-2H-吡喃 11.4g(135mmol)，然後裝入對甲苯磺酸吡啶鎂 0.45g(1.8mmol)，並於 25°C 攪拌 5 小時，得到包含聚合物之反應溶液。

將包含所得到之聚合物的反應溶液，藉由利用二氯甲烷及水之萃取、及蒸餾進行純化，得到聚合物 130g(0.04mmol)。

所得到之聚合物係如下述結構式(IV)所示， n 係如表 1 所示。

【 0094 】

結構式 (IV)



【0095】對於實施例及比較例中所得之聚合物，將前述之各種物性測量及評價的結果顯示於表 1。又，將單獨的上述聚乳酸之玻璃轉移溫度、拉伸伸長、及衝擊強度顯示於表 1 作為參考。

【0096】[表 1]

	R ¹	R ²	n	m	數量平均 分子量	重量平均 分子量	黏度 (mPa·s)	測量溫度 (°C)	5%重量 減少溫度 (°C)	T _g (°C)	拉伸伸長 (%)	衝擊強度 (kJ/m ²)
實施例 1	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	25	-	4,000	6,000	5,500	30	361	55	95	42
實施例 2	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	90	-	10,300	23,700	38,500	60	367	60	110	38
實施例 3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	215	-	25,300	49,300	123,000	80	363	60	100	35
實施例 4	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	420	-	48,000	92,500	無法測量	80	360	60	80	33
實施例 5	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	CH ₃	570	-	68,000	115,000	無法測量	80	358	60	70	25
實施例 6	X-CH ₂ CH ₂	n-Pr	13	13	4,200	6,500	5,800	30	360	55	95	31
實施例 7	X-CH ₂ CH ₂	Ph	11	11	3,300	5,100	5,000	30	357	55	92	30
實施例 8	X-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₃	13	13	4,100	6,300	5,700	30	358	55	92	33
實施例 9	X-C ₉ H ₁₈	CH ₃	12	12	4,000	6,200	5,400	30	361	55	90	30
實施例 10	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	25	-	4,200	6,600	6,000	30	355	55	85	30
實施例 11	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	24	-	4,000	6,200	5,600	30	357	55	85	32
實施例 12	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂)(CH ₂ -X) ₂	CH ₃	8	8	3,900	5,800	5,100	30	360	54	70	31
實施例 13	CH ₃ CH ₂ C(CH ₂)(CH ₂ -X) ₂	CH ₃	54	54	18,700	35,000	50,300	60	362	59	105	29
比較例 1	X-CH ₂ CH ₂	CH ₃	7	7	1,800	2,800	3,300	30	360	53	50	13
比較例 2	結構式(II)		10	10	3,500	5,200	5,100	30	267	53	35	13
比較例 3	結構式(III)		11	11	3,600	5,400	5,200	30	360	54	40	14
比較例 4	結構式(IV)		22	-	3,600	5,300	5,200	30	360	55	41	14
參考	單獨的聚乳酸				-	-	-	-	-	61	3	9

【0097】表 1 中之標記係如下所述。

- 在 R^1 的欄中，「X」表示前述式(X)。
- 在 R^2 的欄中，「n-Pr」表示正丙基。
- 在 R^2 的欄中，「Ph」表示苯基。
- 在黏度的欄中，「無法測量」係意指聚合物之黏度高，即使將黏度測量溫度升溫至 80°C 亦無法測量。

【0098】從表 1 可知，與於比較例所得到之聚合物相比，於實施例所得到之聚合物的玻璃轉移溫度、拉伸伸長及衝擊強度良好，改質性能之平衡優異。

又，可知實施例 1~13 中之衝擊強度比單獨的聚乳酸及比較例 1~4 中之衝擊強度更加優異。特別是從實施例 1~11 與比較例 2 之對比可知，藉由本實施態樣的本結構，顯著改善了熱安定性。從實施例 1 與比較例 4 之對比、實施例 6、7 與比較例 3 之對比可知，使用於實施例所得到之聚合物之樹脂組成物的拉伸伸長及耐衝擊性良好。因此，可知本實施態樣的聚合物作為改質劑而言是有用的。

[產業上利用之可能性]

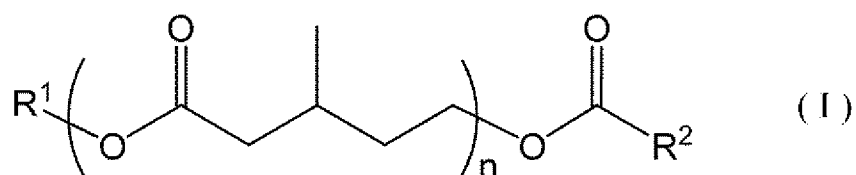
【0099】本實施態樣的聚合物可利用作為樹脂之改質劑，特別適合作為聚乳酸之改質劑。

【符號說明】

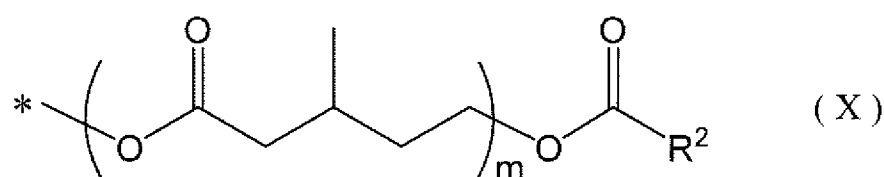
無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其係以下述通式 (I) 表示，



[通式 (I) 中， R^1 表示氫原子、碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、碳數 7~12 之芳基烷基、於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被下述式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基；下述式 (X) 中，* 所示之鍵結鍵 (bonding hand) 係與該碳數 1~20 之直鏈狀烷基或碳數 3~20 之分支狀烷基鍵結；



R^2 表示碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、或碳數 7~12 之芳基烷基；

但不為： R^1 係於乙基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被該式 (X) 所示之基取代，且全部的 R^2 同時為甲基；

n 為 8~1,000 之整數， m 為 8~1,000 之整數；

R^2 及 m 存在複數個的情況下，此等可相同，亦可彼此相異]。

【請求項 2】如請求項 1 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該 R^1 係碳數 1~20 之直鏈狀或分支狀烷基、碳數 2~20 之直鏈狀或分支狀烯基、碳數 6~12 之芳基、碳數 7~12 之芳基烷基、於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被該式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基、或於碳數 3~20 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被該式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

【請求項 3】如請求項 1 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該 R^1 係碳數 1~16 之直鏈狀或分支狀烷基。

【請求項 4】如請求項 1 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該 R^1 係於碳數 1~20 之直鏈狀烷基的末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被該式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

【請求項 5】如請求項 1 之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該 R^1 係於碳數 3~10 之分支狀烷基之至少一末端碳原子上所鍵結的 1 個氫原子被該式 (X) 所示之基取代而成的含氧原子之烴基。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之 β -甲基- δ -戊內酯系聚合物，其中該 R^2 係碳數 1~10 之直鏈狀烷基、或碳數 6~12 之芳基。