

發明專利說明書 TP18896

(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：P313PPSP

※ 申請日期： ※IPC 分類：f3, 12.22

ω 89 63 / 09

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎內酯聚合物及其製法

NOVEL LACTONE POLYMER AND THE PREPARING METHOD THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID：

戴西爾化學工業股份有限公司(ダイセル化学工業株式会社)

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文) (簽章)

小川大介

OGAWA, DAISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府堺市鐵砲町 1 番地

1, Teppocho, Sakai-shi, Osaka Japan

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文) ID：

- 1.遠藤敏郎/ENDO, TOSHIO
- 2.藤井龍美/FUJII, TATSUMI

國籍：(中文/英文)

- 1.~2.日本
Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2003.12.24 特願 2003-427556

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文) ID：

- 1.遠藤敏郎/ENDO, TOSHIO
- 2.藤井龍美/FUJII, TATSUMI

國籍：(中文/英文)

- 1.~2.日本
Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.日本 2003.12.24 特願 2003-427556

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係相關於使用三環癸烷二甲醇作為引發劑藉由使內酯類被開環加成聚合後製得新穎內酯聚合物及其製法。

【先前技術】

先前，內酯聚合物非常適用於彈性體、合成皮革等聚胺酯及塗料等的原料。

又，內酯聚合物亦可作為使聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚氯乙烯樹脂、丙烯腈·苯甲酸類樹脂等具強韌性、加工性等之改良劑及胺甲酸丙烯酸樹脂等之原料。

惟，先前使用乙二醇、二乙二醇、1,4丁二醇、1,6己二醇等作為引發劑，使內酯類被開環加成聚合後製得的內酯聚合物和有機異氰酸酯化合物進行反應製得的聚胺酯缺乏耐熱性。

耐熱性的程度係以軟化溫度表示，先前的聚胺酯的軟化溫度為110℃~115℃，為要製得具更高軟化溫度的聚胺酯，通常，增加形成有機二異氰酸酯及鏈伸長劑等硬段成分的比率，藉著提高玻璃轉變溫度以提昇耐熱性之方法。

惟，依據上述方法製得的聚胺酯不僅堅硬且彈性明顯降低，有不具實用性能等缺點。

又，添加低軟化溫度的聚胺酯硬化劑，雖藉由三維元交聯可提升軟化溫度，惟製得的聚胺酯的彈性低。

例如特開昭63-23923號公報中為要提昇耐熱性，提議2,2'-雙(4-羥苯基)丙烷的環氧化物加成物變性內酯聚合物。

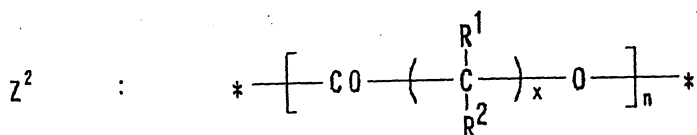
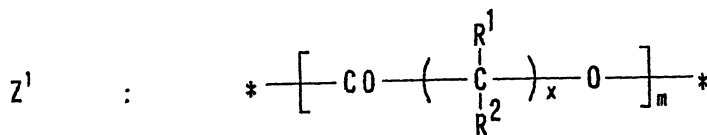
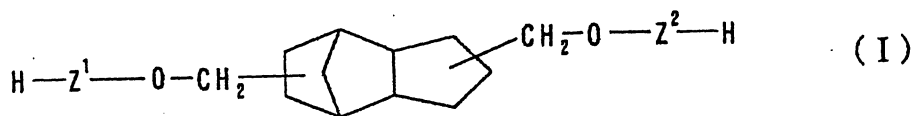
惟，上述特開昭 63-23923 號公報提議的變性內酯聚合物因具芳香族架構，雖可提升耐熱性惟耐天候性差。

本發明係提供一種新穎的內酯聚合物，其特徵係改良上述缺點且不破壞其他特性，有助於作為具優異耐熱性、耐天候性、耐藥品性的聚胺酯用原料。

【發明內容】

本發明者們為要改良上述缺點經研究的結果，發現使用三環癸烷二甲醇作為引發劑藉由使內酯類進行開環加成聚合製得新穎內酯聚合物，係一種可作為具耐熱性、耐天候性、耐藥品性的聚胺酯用原料之多醇成分。

亦即，本發明的第 1 方面係提供下述一般式 (I)



[一般式 (I) 中的 Z^1 、 Z^2 為相同或相異。各 Z^1 、 Z^2 中 x 個 R^1 及 R^2 表示為各自獨立的 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ， x 係 3~7 的整數，依使用的內酯類之種類而異， m 及 n 分別為 0~100 的整數， $m+n$ 表示為 1~100 的整數，又， Z^1 及 Z^2 係分子的兩末端鍵結成為羥基。]

表示的三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物。

本發明的第 2 方面係提供如上述一般式 (I) 表示的三環

癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其特徵係於三環癸烷二甲醇使碳數 4~8 的內酯類開環加成聚合。

本發明的第 3 方面係提供如上述第 2 方面的三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中進行開環加成聚合時使用催化劑。

本發明的第 4 方面係提供如上述第 3 方面的三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中催化劑係選自錫、鈦、鋁、鎢、鉬、銳、鋅及其混合物之金屬化合物。

本發明的第 5 方面係提供如上述第 3 方面的三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中催化劑係選自陽離子交換樹脂、硫酸、高氯酸、 BF_3 、對甲苯基磺酸、及其混合物之酸催化劑。

本發明的第 6 方面係提供如上述第 2 方面的三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中內酯類係 γ -丁內酯、3-甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、3-甲基- ϵ -己內酯、4-甲基- ϵ -己內酯、3,3,5-三甲基- ϵ -己內酯、3,5,5-三甲基- ϵ -己內酯、3-甲基- δ -戊內酯或其混合物。

【實施方式】

實施發明之最佳型態

本發明的新穎內酯聚合物係如上述一般式 (I) 所表示。一般式 (I) 中的 Z^1 、 Z^2 為各自獨立的聚內酯鏈，可為相同或相異。又， Z^1 、 Z^2 結構中的 $-\text{CO}-$ 係鍵結再三環癸烷二甲醇的氧原子。各 Z^1 、 Z^2 中， x 個 R^1 及 R^2 表示為各自獨立的 H、 CH_3 或 C_2H_5 ， R^1 及 R^2 為相同或相異， x 係 3~7 的整數，依使用的內酯類之種類而異， m 及 n 分別為 0~100 的

整數， $m+n$ 表示為 1~100 的整數，表示為開環加成聚合的內酯類之總量。

本發明中使用的內酯類係丁內酯、己內酯、戊內酯、及這些的或丙內酯的烷基化內酯等鏈的部分為碳數 4~8 之內酯類，具體例例如 γ -丁內酯、3-甲基- β -丙內酯（簡稱為 β -甲基丙內酯）、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、3-甲基- ϵ -己內酯（簡稱為 3-甲基己內酯）、4-甲基- ϵ -己內酯（簡稱為 4-甲基己內酯）、3,3,5-三甲基- ϵ -己內酯（簡稱為 3,3,5-三甲基己內酯）、3,5,5-三甲基- ϵ -己內酯（簡稱為 3,5,5-三甲基己內酯）、3-甲基- δ -戊內酯（簡稱為 β -甲基- δ -戊內酯）等，可為單獨或 2 種以上任意比例混合使用。工業上主要使用 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、3-甲基己內酯、4-甲基己內酯，亦可因應其目的添加任意比例的 3,3,5-三甲基己內酯、3,5,5-三甲基己內酯或 β -甲基- δ -戊內酯等。

本發明中使用的 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、3-甲基己內酯、4-甲基己內酯、3,3,5-三甲基己內酯、3,5,5-三甲基己內酯之製法，係分別使用過氧化的環己酮、環戊酮、甲基取代環己酮、3,3,5-三甲基環己酮，利用拜耳-維里格反應進行氧化而製得。其中，又以工業上已量產的 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、3-甲基己內酯、4-甲基己內酯較理想。

使用於本發明的這些內酯類的另一種起始原料成分（引發劑）亦即藉由使三環癸烷二甲醇進行開環加成聚合反應，製得三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物。相對於 1 莫耳三環癸烷二甲醇，內酯類的加成莫耳數〔一般式 (I) 中的 $m+n$ 〕為 1~100，以 1~20 較理想。若內酯類的加成莫耳數

大於 100，例如使用為塗料時，樹脂的結晶性變高，無法聚有充分的塗膜物性亦即伸長和撓性較不理想。相反地，若內酯類的加成莫耳數小於 1 時，則無內酯類加成的效果。

為要使引發劑三環癸烷二甲醇和內酯類的反應開始，且連續地進行內酯類的開環加成聚合反應，需使含內酯類和引發劑的反應系加熱至 50~220℃，以 100~200℃ 更佳。低溫使反應速度變慢較不實用，溫度過高則引發熱分解較不理想。

此反應中使用催化劑較理想。催化劑例如無機鹼、無機酸、有機鹼金屬催化劑、錫化合物、鈦化合物、鋁化合物、鋅化合物、鎢化合物、鉬化合物及銻化合物等。其中，考量其操作容易性、低毒性、反應性、無著色性、耐安定性等的平衡，以錫化合物、鈦化合物較適用。具體而言，可適當使用四丁基鈦酸酯、四丙基鈦酸酯、四乙基鈦酸酯、四甲基鈦酸酯等鈦化合物、辛酸錫、一丁基氧化錫、一丁基三（2-乙基己酮酯）錫、二丁基氧化錫、二丁基月桂酸酯錫、二丁基二乙酸酯錫、一丁基羥氧化錫等有機錫化合物、及氧化亞錫、氯化亞錫、溴化亞錫、碘化亞錫等鹵化錫、氯化鋁、鹼金屬的烷氧基金屬、丁基鋰、對甲苯基磺酸、硫酸、昂伯系列 15 等陽離子交換樹脂、高氯酸、鋅、BF₃ 等鹼或酸催化劑。其中，氯化亞錫、辛酸錫、四丁基鈦酸酯等因只要少量即具有高活性較理想。

除溶劑之外的起始原料亦即三環癸烷二甲醇和內酯類的總計重量為基準，催化劑的用量為 0.01~200ppm，又以 0.1~50ppm 較理想。若催化劑的用量多於 200ppm，則樹脂

容易著色且對製品的安定性產生不良影響較不理想。相反地，若催化劑的用量少於 0.01ppm，則內酯類的開環加成聚合的反應速度變得非常緩慢較不理想。

又，在空氣中進行反應容易造成著色，故於氮氣等惰性氣體中進行反應較理想。

亦可於無溶劑的條件下進行反應，惟在甲苯、二甲苯、甲基乙酮、甲基異丁酮等不具活性氫的惰性溶劑中進行反應較理想。使用溶劑係可降低反應結束後反應系內的反應液黏度，且容易控制反應的溫度。惟，含酯鍵結之溶劑較不理想。因為反應中聚己內酯的酯基和酯發生交換，可能產生含三環癸烷二甲醇之外的物質之內酯聚合物。

惰性溶劑的用量為含溶劑的全起始原料基準的 0~80 重量%，以 0~50 重量% 較理想。若溶劑用量多於 80 重量%，則反應成分濃度降低，內酯類的開環加成聚合速度變慢較不理想。

通常，進行反應係將起始原料三環癸烷二甲醇、內酯類、催化劑放入反應器，其次將溫度升高至上述的溫度範圍，使內酯類進行加成聚合。內酯類的加成聚合過程，以氣相色譜法測定反應液中殘留的內酯類的濃度，一般以內酯類的濃度小於 1% 時作為加成聚合的終點。即使使用溶劑，加成聚合結束後亦不需一定從生成物中去除。

又，使用本發明新穎內酯聚合物之聚胺酯，藉由水性化處理亦可作為聚胺酯分散使用。

其次，舉實例及比較例更詳細地說明本發明，惟本發明不受限於此。又，各例中的「部」表示為重量部，% 表示

為重量%。

(實例 1)

在具有攪拌機、溫度計、氮氣導入管及冷凝器的 4 口可拆式燒瓶中，放入 392.6 份三環癸烷二甲醇 (Celanese Ltd. 製)、228.3 份 ϵ -己內酯、0.5 份辛酸錫的庚烷溶液 (1% 庚烷溶液)，於 200°C 反應 7 小時，製得常溫為液狀的內酯聚合物 (數平均分子量 315)。 ϵ -己內酯的反應率為 99.3%。

(實例 2)

和實例 1 相同的裝置中放入 392.6 份三環癸烷二甲醇 (Celanese Ltd. 製)、456.6 份 ϵ -己內酯、0.4 份辛酸錫的庚烷溶液 (1% 庚烷溶液)，於 200°C 反應 7 小時，製得常溫為液狀的內酯聚合物 (數平均分子量 425)。 ϵ -己內酯的反應率為 99.1%。

(實例 3)

和實例 1 相同的裝置中放入 196.3 份三環癸烷二甲醇 (Celanese Ltd. 製)、803.7 份 ϵ -己內酯、0.8 份辛酸錫的庚烷溶液 (1% 庚烷溶液)，於 200°C 反應 8 小時，製得常溫為液狀的內酯聚合物 (數平均分子量 1000)。 ϵ -己內酯的反應率為 99.6%。

各實例中製得的聚合物 (樹脂) 的性狀如表 1 所示。

表 1

	實例 1	實例 2	實例 3	比較例 1
酸價 (KOHmg/g)	0.3	0.4	0.4	0.5
水分 (%)	0.02	0.02	0.02	0.02
OH 價 (KOHmg/g)	361.2	264.2	112.3	112.5

又，分析值係以 JIS K1557-1970 為基準。

以下，比較例中使用 2,2'-雙(4-羥苯基)丙烷的環氧化物加成物為引發劑。

(比較例 1)

和實例 1 相同的裝置中放入 324.3 份 2,2'-雙(4-羥苯基)丙烷的環氧化物加成物(日本乳化劑股份公司製：

Newcol-1900, OH 價：346)、675.7 份 ϵ -己內酯、0.8 份辛酸錫的庚烷溶液(1% 庚烷溶液)，於 200°C 反應 8 小時，製得常溫為液狀的內酯聚合物(數平均分子量 1000)。 ϵ -己內酯的反應率為 99.7%。

以下，應用例及比較應用例係使用上述實例 3 及比較例 1 製得的內酯聚合物，顯示應用於聚胺酯分散時對聚胺酯物性的影響。

(應用例 1)

在反應器中放入 83.5 份異佛酮二異氰酸酯、111.6 份實例 3 製得數平均分子量 1000 的內酯聚合物、及 54.9 份含羧

基的聚酯二醇（大西化學工業公司製：PLACCEL 206BA：數平均分子量 600），在氮氣流中進行攪拌的同時於 80℃ 反應 5 小時，製得均勻透明的 NCO 基末端胺甲酸酯預聚體。其次使溫度降至 50℃ 添加 9.24 份三乙胺進行中和。

於其中緩慢地加入 383.4 份脫鹽水，作成水中油型的胺甲酸酯預聚體分散液後，於 10℃ 添加 33.22 份異佛酮二胺、299.0 份脫鹽水以延長預聚體的鏈長，製得固形分 30%、黏度 150mPa·s/25℃、平均顆粒徑 5 μ m 的水性聚胺酯樹脂。

將上述樹脂塗抹在玻璃板上使其厚度為 250 μ m，於 80℃ 乾燥 2 小時後可得厚度約 70 μ m 的均勻透明、柔軟的薄膜。於 23℃、60% RH 中放置 1 日後於相同環境中進行拉引試驗，結果顯示具有拉引強度 48MPa、伸長 600% 等良好物性。使 1% 薄膜溶解於四氫呋喃，以 GPC（凝膠滲透色譜法）測定分子量的結果，以苯乙烯換算其數平均分子量為 31000。

（比較應用例 1）

在反應器中放入 83.5 份異佛酮二異氰酸酯、111.6 份比較例 1 製得數平均分子量 1000 的內酯聚合物、及 54.9 份含羧基的聚酯二醇（大西化學工業公司製：PLACCEL 206BA：數平均分子量 600），在氮氣流中進行攪拌的同時於 80℃ 反應 5 小時，製得均勻透明的 NCO 基末端胺甲酸酯預聚體。其次使溫度降至 50℃ 添加 9.24 份三乙胺進行中和。

於其中緩慢地加入 383.4 份脫鹽水，作成水中油型的胺甲酸酯預聚體分散液後，於 10℃ 添加 33.22 份異佛酮二胺、

299.0 份脫鹽水以延長預聚體的鏈長，製得固形分 30%、黏度 $140\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ 、平均顆粒徑 $5\mu\text{m}$ 的水性聚胺酯樹脂。

將上述樹脂塗抹在玻璃板上使其厚度為 $250\mu\text{m}$ ，於 80°C 乾燥 2 小時後可得厚度約 $70\mu\text{m}$ 的均勻透明、柔軟的薄膜。於 23°C 、60% RH 中放置 1 日後於相同環境中進行拉引試驗，結果顯示具有拉引強度 42MPa 、伸長 590% 等良好物性。使 1% 薄膜溶解於四氫呋喃，以 GPC（凝膠滲透色譜法）測定分子量的結果，以苯乙烯換算其數平均分子量為 29000。

又，以下述的方法測定製得的薄膜之 100% 應力、伸度保持率及應力保持率。

(1) 100% 應力：100% 伸長時的應力

(2) 應力保持率：（耐溼熱性試驗後的斷裂應力/斷裂應力） $\times 100$

(3) 100% 應力保持率：（耐溼熱性試驗後的 100% 應力/100% 應力） $\times 100$

(4) 黃變著色性：以眼觀察

又，耐溼熱性試驗係使薄膜於 100°C 、溼度 100% 的環境下放置 24 小時。

表 2

	初期薄膜物性			耐溼熱性試驗後				
	強度 (MPa)	伸度 (%)	100% 應 力 (MPa)	強度 (MPa)	保持率 (%)	100% 應 力 (MPa)	保持率 (%)	黃變率
應用例 1	48	600	2	44	92	1.6	80	無著色
比較應用例 1	42	590	2	38	90	1.5	75	有著色

【應用於產業的可能性】

使用三環癸烷二甲醇為引發劑而製造的本發明的新穎內酯聚合物係可作為具優異耐熱性、耐天候性、耐藥品性的聚胺酯用原料之化合物。聚胺酯的用途例如熱塑性聚胺酯彈性體、熱硬化性聚胺酯彈性體、胺甲酸酯泡沫、黏著劑、密封劑、塗料等，應用於這些用途時具良好物性。又，因本發明的新穎內酯聚合物和三聚氰胺或聚異氰酸酯類反應，可製得具優異塗膜物性之塗料組成物。

五、中文發明摘要：

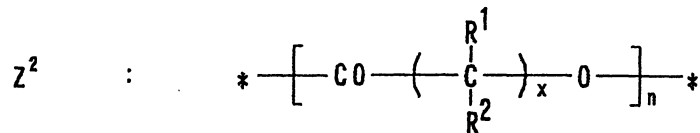
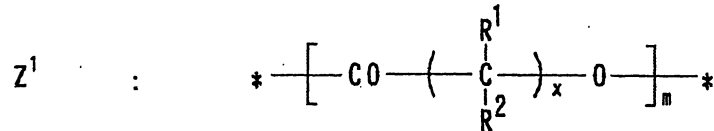
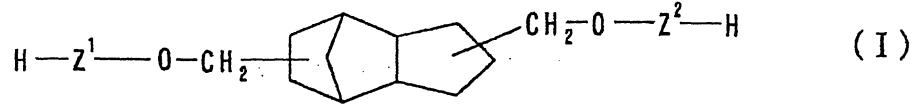
本發明係關於使用三環癸烷二甲醇作為引發劑藉由使內酯類進行開環加成聚合製得新穎內酯聚合物及其製法，使用此新穎內酯聚合物可提供結晶性低、常溫為液狀、熔點低、改善使用時的作業性、耐天候性、耐熱性、耐藥性優異的聚胺酯。

六、英文發明摘要：

This invention is related to a novel lactone polymer, obtained from opening cycle-addition polymerization by using tricyclodecanedimethanol as initiator, and the preparing method thereof. The novel lactone polymer is useful for providing polyurethane having the superior properties of low crystallization, as liquid normal in ordinary temperature, low melting point, improved operation in use, weatherability, resistance to heat, chemical resistance.

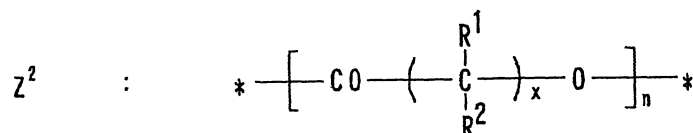
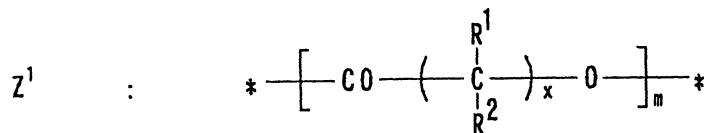
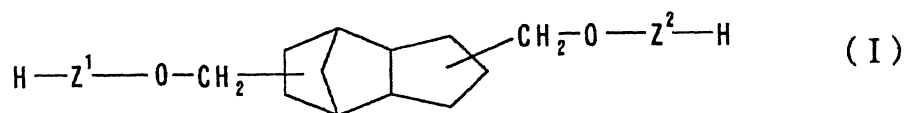
十、申請專利範圍：

1. 一種三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物，其特徵係如下述一般式 (I)



[一般式 (I) 中的 Z^1 、 Z^2 為相同或相異，各 Z^1 、 Z^2 中 x 個 R^1 及 R^2 表示為各自獨立的 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ， x 係 3~7 的整數，依使用的內酯類之種類而異， m 及 n 分別為 0~100 的整數， $m+n$ 表示為 1~100 的整數] 所示。

2. 一種如下列一般式 (I) 之三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，



[一般式 (I) 中的 Z^1 、 Z^2 為相同或相異，各 Z^1 、 Z^2 中 x 個 R^1 及 R^2 表示為各自獨立的 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ， x 係 3~7

的整數，依使用的內酯類之種類而異， m 及 n 分別為 $0\sim 100$ 的整數， $m+n$ 表示為 $1\sim 100$ 的整數]，其特徵係於三環癸烷二甲醇使碳數 $4\sim 8$ 的內酯類開環加成聚合。

3. 如申請專利範圍第 2 項之三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中進行開環加成聚合時使用催化劑。
4. 如申請專利範圍第 3 項之三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中催化劑係選自錫、鈦、鋁、鎢、鉬、鉛、鋅之金屬化合物或其混合物。
5. 如申請專利範圍第 3 項之三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中催化劑係選自陽離子交換樹脂、硫酸、高氯酸、 BF_3 、對甲苯基磺酸、及其混合物之酸催化劑。
6. 如申請專利範圍第 2 項之三環癸烷二甲醇變性內酯聚合物之製法，其中內酯類係 γ -丁內酯、3-甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、 ϵ -己內酯、3-甲基- ϵ -己內酯、4-甲基- ϵ -己內酯、3,3,5-三甲基- ϵ -己內酯、3,5,5-三甲基- ϵ -己內酯、3-甲基- δ -戊內酯，或其混合物。

七、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。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：