

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：西元1994年 案號： ， 有 無主張優先權
8月11日 P 44 28 458.6

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

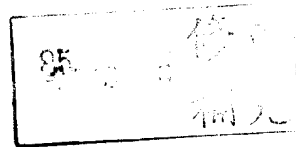
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



五、發明說明(1)

按，聚胺基甲酸酯彈料係由下述之種基礎成份所製成：一多異氰酸酯、一大二元醇、以及一通常為低分子量二元醇、二胺或胺基醇、或水之鏈延長劑。若使用二元醇作為鏈延長劑，形成之聚胺基甲酸酯特別會含有與脲基甲酸酯遠離之胺基甲酸酯鍵，或是由副反應反生之縮二脲基。若水、胺基醇或二胺類被用作為鏈延長劑，胺基甲酸酯及脲基團均會形成，而產物係被稱為聚胺基甲酸酯-脲。

聚胺基甲酸酯彈料係 $(AB)_n$ 嵌段共聚物，由於其聚合物嵌段之稍強的顯著之不相容性，其會形成被稱為硬及軟片段之微區域。硬片段(嵌段A)係由聚合物區域所形成，該聚合物區域係藉異氰酸酯成份與鏈延長之反應而製成。一般而言，此一片段會展現高度之結晶性，主要係對機構及熱性質，亦即在成形過程中之溶解舉動有影響。硬片段之熔點必須高於使用之溫度。軟片段(嵌段B)係由聚合物鏈之聚醚或聚酯部份所形成，通常是非晶性或只有輕微之結晶性，其玻璃轉移溫度必須遠低於使用溫度。

聚胺基甲酸酯彈料係以其在高溫融化之硬質片段獲得其熱塑性性質，高溫時，粘度降低，且會形成熔融物。於冷卻時，例如在一擠出機之水浴下游，硬片段會結晶，而可製成固體且具有彈性之模製物。

本發明係有關一種聚胺基甲酸酯彈料，係可由以下之

(A)~(D)獲得：

(A) 3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯
(二異氰酸異佛爾酮酯)及/或二(4-異氰酸根環己基)甲

五、發明說明 (2)

烷；

(B)具有1500~3000之分子量之聚四氫呋喃及/或己二醇聚碳酸酯；

(A)：(B)之莫耳比係1.2：1~30：1；

(C)鏈延長劑混合物，包括：

(C.1)3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺(異佛爾酮二胺)及/或二(4-胺基環己基)甲烷及

(C.2) 1,6-己二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、二及三丙二醇及/或氫醌二-β-羥乙基醚；

(C.1)：(C.2)之莫耳比係60：40~20：80；

(D)相對(A)中之NCO基為0.01~7 當量%之一元異氰酸酯、一元醇或一元胺(作為分子量規制劑)；

上述(A)、(B)及(C.2)係於第一階段反應形成NCO預聚合物，後者又與(C.1)及(D)在第二階段中反應而形成聚胺基甲酸酯-脲，其中，NCO基相對所有活性氫原子之莫耳比係0.9~1.2：1。

本發明又有關模製物，特別是由此等聚胺基甲酸酯彈料所製成之薄膜、可撓性管(或醫療用)及導尿管，此外又有關於聚胺基甲酸酯彈料於製造此等模製物之方面的用途。

由二醇類所延長且供用於可撓性管及導尿管之材料的聚胺基甲酸酯類，係以商標名Pellethane®(道氏化學公司)及Tecoflex®(Thermedics公司)為人所知。此等產物通常係以"一次"過程製造，其中，所有之成份係於熔融物中混合，然後再彼此反應；或是，以二階段式之"預聚合物"過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

程製造，其中，預聚合物者先係由大二元醇及異氰酸酯成份形成，然後，其係於第二階段中與鏈延長劑反應，而形成聚胺基甲酸酯。此等產物雖具有其生物可相容性，但是，必須特別要添加重金屬觸媒，例如二月桂酸二丁錫鹽，以使羥基與異氰酸酯基反應。此等觸媒對於細胞具有固有之毒性，且應盡可能不要使用於使用在人體之材料中。

特別是環脂族多異氰酸酯類與二元醇類之反應進行地相當之慢，即使在 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 仍慢，因此，爲了增加反應速率，通常由重金屬所構成之觸媒無法免除。此外，由於以二(4-異氰酸根環己基)甲烷異構物之混合物爲基礎的由脂族熱性聚胺基甲酸酯所構成之較軟(蕭氏A 硬度70~85)的產物之故，在將製得之模製物加工時還會面臨又一問題，亦即，該模製物仍然會具有顯著之表面粘性，特別是在加工之後。此種不令人滿意之性質需要特殊之加工技術，在此加工技術中，必須至少在上述效應因硬質片段結晶化之完成而消失爲止，使個別製造之部份不相互接觸。

在比較上而言，胺類與觸媒之反應會提供某些優點，例如，通常不需要外觸媒，一級脂族胺與異氰酸酯之反應，即使在室溫下亦極快，因此，因脲快速沈澱之故，無須使反應在熔融物中均勻地進行。脲基係由可呈現改良性結晶舉動之硬質區段形成，因此表面粘度無須作考量。

聚胺基甲酸酯-脲本身已爲人所知極久。然而，因脂族胺基及異氰酸酯基間之反應非常活潑，以致反應物之均一混合物在反應產物固化開始之前不可能形成，因此，利用

五、發明說明 (4)

上述習知方法，不可能由多異氰酸酯、大二元醇及多元胺類製造未稀釋狀態之彈性聚胺基甲酸酯-脲類。迄今為止，此一類型之聚脲類因此總是以高稀釋溶液之狀態製造。此點意味著，工業上價昂之由製造階段必須移除大量之溶劑之步驟，或是實施一額外之蒸發步驟，必須安排在聚胺基甲酸酯-脲製造階段之下游，且於被覆於例如導尿管之醫藥品上時，必須特別確保被覆物乾燥至不含溶劑。

有一種芳族聚胺基甲酸酯-脲，係以商標名稱Biomer® (Ethicon公司)，以溶液之狀態供用於醫藥用途。

諸如此種聚胺基甲酸酯-脲類之普通之聚胺基甲酸酯-脲類的熔點範圍，通常係在其分解溫度之上，因此此等產物並不適於熱塑性處理。

美國專利第4062834號中，曾揭示一種製造純芳族熱塑性聚胺基甲酸酯-脲之方法，其中，聚合物係以溶液形態製造，利用水作為鏈延長劑，該聚合物然後須經在工業規模上價昂之沈澱及加工。由此一方法所獲得之產物所得之機械性質資料可知，其具有與一般聚胺基甲酸酯-脲之抗拉強度相較相當低之抗性強度，其鏈只是利用二胺類延長。由上述專利之重量平均分子量資料可知，獲得熱塑性係以犧牲高分子量為代價。

DE-OS 2423764號中，曾揭示一種藉由使多異氰酸酯、大二元醇及多元胺在熔融物反應之反應擠出法，而製造聚胺基甲酸酯-脲類之方法。於此專利案中，依此一方式製成之產物之熱塑性可處理性亦有提及，但是，此等聚合物

五、發明說明(5)

都無法獲得本發明聚胺基甲酸酯-脲類較習用者為優異的熔點及加工性。此外，此等產物之供導尿管及可撓性管應用之用途，則並未提及。

可由熔融物加工之聚胺基甲酸酯-脲共聚物，以及用以製造該共聚物之製法，係揭示於EP0396270號中。於其測定法中，本發明主要部份被揭示於其中的是NCO/OH或NCO/NH比之決定，該比宜為120。然而，如本發明之比較測試，此一在聚胺基甲酸酯-感測器之結果所展現之熔融舉動，較本發明之聚胺基甲酸酯類大幅遜色。此外，其又述及，EP 0396270中之各種不同方法所製造之聚胺基甲酸酯-脲類經常需要後續之“後處理”。

比較上，本發明聚胺基甲酸酯彈料具有以下之優點：

在190°C/5kg下之熔融體積指數係1~200cm³/10分鐘，透明，具有經改良之與細胞之相容性，類於純熱塑性聚胺基甲酸酯類之熔融粘度及可流動性，可以標準機械加工，而無產品粘結於一起之情事，能於反應擠出機中製造，具有改良之擠出性質，在製造時不使用溶劑及觸媒。

於製造本發明聚胺基甲酸酯彈料時，係使用最好含有70重量%之順-異構物及30重量%之反-異構物含量之3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)，及/或20~95重量%之反、反-異構物含量之4,4'-二(異氰酸根環己基)甲烷，作為成份(A)。

必須使用具有數平均分子量為1500~3000之聚四氫呋喃(聚四氫呋喃二醇)及/或己二醇聚碳酸酯，作為高分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

多羥基成份(B)。已證實特別有利的是使用具有平均分子量約1750~2500之聚四氫呋喃作為成份(B)。

比較上而言，平均分子量超過1000之聚四氫呋喃，會製造出無法進一步加工之發粘產品。

99~1重量%之聚丁二醇醚與1~99重量%之己二醇聚碳酸酯之混合物，可被用作為成份(B)。然而，此點對於粘性有不良影響，因此此種製法不令人滿意。

成份(A)與成份(B)之莫耳比係1.2:1~30:1。此種類型之產物會導致彈料具有80蕭氏A 硬度~80蕭氏D 硬度。較令人滿意的硬度是，85蕭氏A~70蕭氏D。

適當之鏈延長劑混合物(C)係含有作為成份(C.1)之環脂族二胺類，最好含有異佛爾酮二胺及/或二(4-胺基環己基)甲烷，以及具有62~399之分子量之一或多種(例如二或三種)之二元醇類(C.2)；該二元醇類宜為1,4-丁二醇、1,6-丁二醇、二甘醇、二丙二醇、三丙二醇及氫醌-二-β-羥乙基醚，最好為1,6-己二醇。具有60~20莫耳%異佛爾酮二胺及40~80莫耳%1,6-己二醇之混合物較佳，具有50~30莫耳%以至50~70莫耳%者尤佳。

此外，一官能性化合物(D)(分子量規制劑)係以此界人士習知之形態合併使用。其實例包括諸如丁醇、乙基己醇、異丁醇、1-辛醇或硬脂醇之一羥醇類，諸如二丁胺、N-甲基硬脂胺或哌啶之二胺類，或是諸如異氰酸硬脂酯之一聚胺基甲酸酯類。較佳的是二丁胺。

以成份(A)之NCO基之含量為基礎，成份(D)之使用量須

五、發明說明 (7)

為0.01~7 當量%，宜為2~6 當量%。

聚合物之最適之加工條件只在相對成份(A)含量為2~6 當量%之狀況下獲得，此一含量對於鏈規制劑而言相當之高。此外，無視分子量規制劑之相當高的含量，令人驚訝地發現，所獲得之產物並無粘性，且可進一步地令人滿意地加工，同時其具有優異之機械及熱性質。

宜為0.1~3重量% (以其他成份之總量為基礎) 之蠟類、抗氧化劑及/或UV吸收劑，可合併用作為成份(E)。此外，最好能使用安定劑之混合物。若究竟是要使用此等添加劑，只能使用最少量，以不損及與細胞之可相容性。

可使用於所有產品中之抗氧化劑，在此界中已屬習知，即如EP-A 12343號所述。根據主體受阻酚之抗氧化劑較佳，其實例為2,6-二第三丁基-4-甲基酚、五赤蘚基四-3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯(Irganox® 1010, Ciba-Geigy公司)。

在聚胺基甲酸酯彈料製造時，可添加一般之觸媒、脫模劑、抗靜電劑、阻燃劑、填料及著色劑(例如參見DE-OS 28544409號、DE-OS 2920501及DE-P3329775號)。然而，特別是在彈料供用於醫藥用途時，上述添加劑最好能省略，例外的是特殊之填料，例如在製造能呈現相對X-射線之高對比度的混合物時所使用之硫酸鋇或氧化鈦，以及為獲得特別平滑之表面之脫模劑。

可使用之觸媒的實例為三級胺類，特別是有機錫、鉛及鈦化合物，例如醋酸錫(II)，己酸己錫(II)、月桂酸二丁

五、發明說明 (8)

錫或醋酸鉛。最好不使用觸媒。

蠟類及油類可被用作為脫模劑。脫模劑之其他實例為包含羧基、酯基、醯胺基、胺基甲酸酯基或脲基之長鏈化合物，諸如例示於DE-0S2204270號中者。較佳的是二乙烯基硬脂醯胺。

反應成份(A)~(C)之用量，根據本發明聚胺基甲酸酯彈料，係使 NCO/OH 或 NCO/NHR 比，亦即異氰酸酯相對OH化合物或胺化合物，係在0.9~1.2之間，宜在0.98~1.05之間，最好為1:1。

本發明聚胺基甲酸酯-脲宜連續製造或以二階段式過程分批製造，其中，最好使成份(A)、(B)及脂族二羥基化合物成份(C)反應，形成含NCO之預聚合物，然後再將該預聚合物溶於諸如甲苯之適當之有機溶劑中，利用例如溶於甲苯/異丙醇之成份(C)環脂族二胺將其鏈長延長。然而，較佳的鏈延長過程中，係使預聚合物以熔融狀以計量之量添加於反應螺旋饋送器，在此之同時，又添加經計量之一官能性化合物(成份D)及成份(C)之環脂族二胺，而形成最終之熱塑性聚胺基甲酸酯彈料。與EP-A 03960270號相較，於此反應過程之最後，係獲得完全反應之聚胺基甲酸酯彈料，如EP-A 0396270號所述，其無須在後續之過程中因貯存於潮溼或一般周還空氣中而須經後硬化。

根據本發明之聚胺基甲酸酯彈料，具有非常優異之與細胞之良好的可相容性，此點可由下表1之資料得知。此種能製造不含觸媒之聚胺基甲酸酯能力，於此一層面具有優

五、發明說明 (9)

點。

於細胞相容性測試中，係將L 細胞培養之，然後再將其於待測樣本或其萃取之存在下培養之，於測試終了時測試之各種參數中，DNA及蛋白質合成能力之評估結果，證明聚胺基甲酸酯樣本之效果優異。

測定方法

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	聚胺基甲 酸酯-脲 (實施例2)
相對對照 組之DNA 合成產率	35%	50%	62%	61%
相對對照 組之蛋白 質合成產率	65%	70%	82%	78%

表1：實施例2 之彈料-脲與細胞的相容性，與比較例比較。

比較例1

供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏A 硬度85。

比較例2

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (10)

供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏A 硬度93。

比較例3

- 供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏硬度60。

實施例2

聚醚胺基甲酸酯-脲(參見實施例)(蕭氏A 硬度92)

於此等測試中，只有具有相同硬度者才被此比較。表1中顯示，聚醚胺基甲酸酯遠較具有可比較硬度之材料為佳，同時幾乎與相當硬之聚胺基甲酸酯一樣地好。

決定表面粘性之時間依存性之測試

測試材料之數種樣本，此等樣本均具有相同之表面積，均在150℃下徐冷10分鐘。將所有之樣本同時由徐冷爐移除(測定時間 $t = 0$)，並予保持於室溫中，直到開始測定。而後，在各例中，將相同材料之兩個測試面於測定裝置中在相同之接觸壓下壓接於一起，並壓相同之時間，測定相同剝離率時之必要的力。在各例中，於徐冷後係對樣本測試2、3、4、5 及6 分鐘。

	2分鐘	3分鐘	4分鐘	5分鐘	6分鐘
比較例3	0.90	0.60	0.5	0.2	0.1
比較例1	0.95	0.95	0.9	0.85	0.4
實施例2	0.2	0.2	0.15	0.12	0.1
實施例8	0.5	0.45	0.35	0.25	0.2

表2：表面粘性 [N/mm]

五、發明說明 (11)

實施例2之產物，其表面粘性係較比較例之產物明顯地早為降低。同時又證實，具有包含分子量為2000之聚四氫呋喃(PTHF)的軟質片段之產物，較具有包含分子量為1000之產物粘性較低。

根據本發明之聚胺基甲酸酯-脲之主要優點，係具有給合之優異之機械、光學及毒物學性質、可熱塑性加工性，不具有粘度，可由射出模製或擠製法成形。如表3所示，本發明聚胺基甲酸酯類，其熱依存性熔融流動指數(MVI=熔融體積指數)係與不具有脲基之熱塑性聚胺基甲酸酯相似。

熔融體積指數(MVI)

	MVI(190°C/5kg) /cm ³ /10min	MVI(200°C/5kg) /cm ³ /10min
實施例1	32.14	65.03
實施例2	2.98	8.4
比較例4	4.45	12.59
比較例1	29.29	126.28
比較例5	0.06	0.44
比較例6	0.01	1.22
比較例7	0.2	1.4
實施例3	4.41	18.95
實施例4	152.6	392
實施例5	11.45	29.32
實施例6	2.37	6.5
實施例7	1.01	3.37

五、發明說明 (12)

表3：熔融體積指數

測定條件：DIN ISO 1133

本發明聚胺基甲酸酯-脲類同時還被證實在實務上具有良好之可加工能力。同時，還可製造透明導尿管及於擠製加工時並無針孔之吹膜管。

由表4可知，實施例2之供導尿管用之聚醚胺基甲酸酯-脲的熔融物，於恆溫(198℃)及恆轉速(19rpm)之Brahender PL 2000測定用擠壓機中時，在測定之期間，可獲得均勻之扭矩及恆常之熔融物壓。此等資料證明，聚胺基甲酸酯-脲係適於獲得安定之加工操作，同時，機械中在實際之聚合物形成反應之之下游並未產生令人不滿意之額外之硬化反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

時間(分鐘)	扭矩(NM)	壓力(bar)
0	119.5	48
1	124.7	51
2	124.8	52
3	125.3	52
4	125.8	52
5	125.8	51
6	125.5	52
7	125	52
8	125.8	52
9	126.4	52
10	122.9	51
11	123.7	52
12	122.8	51
13	124.4	51
14	125.7	50
15	122.8	50
16	124.9	50
17	124.7	50
18	124.4	50
19	121.7	50
20	123.7	51

表4：實施例2 之材料加工時之擠出加工參數資料的
時間依存性

五、發明說明(14)

以下，茲將本發明以下述實施例進一步說明之，但其並無限制之意義。如無特別提及，份及%係指重量份及重量%。

〔實施例〕

實施例1

首先，將720份聚四氫呋喃(Terathane 2000®)及76.6份1,6-己二醇，於一開口處經密封且配備有攪拌器及內溫度計之燒瓶內以水泵於120°C下脫水1小時(水含量<0.04重量%)。而後，將329.8份之3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)添加之，並將所獲得之混合物在120°C下攪拌3小時，直到獲得3.5重量%之理論NCO值(測定值：3.55重量%)為止。

而後，將12份之乙二硬脂醯胺及15.3份之二正丁胺添加之。繼之，將該預聚合物溶於638份甲苯中，並於攪拌下於室溫中以滴狀加入73.6份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯/異丙醇(70:30)之溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為45.5 MPa，撕裂時之伸長量為560%。

實施例2

此一實施例係例示聚胺基甲酸酯-脲類之較佳製造方法。

首先，由587份之平均分子量為2000之無水聚四氫呋喃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (15)

(Terathane 2000®)、62.5份1,6-己二醇及269份3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)，於120°C及氮氣籠罩下，於攪拌下以3小時之時間製得含3.5%自由異氰酸酯基的預聚合物，將其與9.8份乙二硬脂醯胺蠟混合。將所獲得之預聚合物在氮氣下於80°C下保持之。

而後由第一加熱容器經由一齒輪泵將該保持於80°C籠罩於氮氣下之產物以每分鐘1700份之量，由維持於80°C之第二容器將3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺以每分鐘110份之量，由維持於30°C之第三容器將二正丁胺以每分鐘11份之量，供給至一雙軸式螺旋機之入口連接件，上述軸係於相同方向以200rpm之速率旋轉(雙軸，同向旋轉，自我清潔式螺旋機類型ZDSK 53，由Werner & Pfleiderer公司製造)。在機器之長度方向測得的大略產物溫度係約145~235°C。最低溫度係於出口噴嘴孔板之正前側測得。將由機器而生成之產物置於水浴中冷卻，並將其送至造粒器中磨碎。該經粒狀化之材料並無粘性，且完全透明；接著再將其於70°C下乾燥。在射出模製後，對於射出模製測試樣品測得其抗拉強度為39.9MPa，撕裂之伸長量為556%。

實施例3

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由480份聚四氫呋喃(Terathane 2000®)、128.15份1,6-己二醇及468.77份3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)製成。

五、發明說明 (16)

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及21.8份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於634份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於123.08份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯／異丙醇(70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為34.5MPa，撕裂時之伸長量為395%。

實施例4

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由790份聚四氫呋喃(Terathane 2000®)、63.74份1,6-己二醇及295.04份3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)製成。

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及13.74份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於634份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於61.22份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯／異丙醇(70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為31.2MPa，撕裂時之伸長量為650%。

實施例5

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

五、發明說明(17)

720份己二醇聚碳酸酯(Desmdphen 2020®)、76.93份1,6-己二醇及329.12份3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)製成。

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及15.42份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於634份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於72.49份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯/異丙醇(70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為53.1MPa，撕裂時之伸長量為440%。

實施例6

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由720份己二醇聚碳酸酯(Desmophen 2020®)，66.67份1,6-己二醇及349.32份二(4-異氰酸根-環己基)甲烷(Desmodur W®)製成。

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及13.79份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於634份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於64.02份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯/異丙醇70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為45.4MPa，撕裂時之伸長量為425%。

五、發明說明(18)

實施例7

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由720份己二醇聚碳酸酯(Desmophen 2020®)、64.15份1,6-己二醇及339.75份二(4-異氰酸根-環己基)甲烷(Desmodur W®)製成。

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及13.41份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於1000份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於76.11份4,4'-二(胺基環己基)甲烷之2624份甲苯/異丙醇(70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色、無粘性之薄膜。在射出模製終切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為45.8 MPa，撕裂時之伸長量為405%。

實施例8(非本發明)

將預聚合物，依實施例1所述之方式，在120°C下，由720份聚四氫呋喃1000(Terathane 1000®)、60.76份1,6-己二醇及360.88份3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(二異氰酸異佛爾酮酯)製成。

其次，將12份之乙二硬脂醯胺及16.77份二正丁胺添加於其中。而後，將預聚合物溶於634份之甲苯中，並將其於攪拌下於室溫下以滴狀添加於58.35份3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺之2990份甲苯/異丙醇(70:30)溶液中，獲得無色、透明、均質之聚胺基甲酸酯-脲溶液，在乾燥後，獲得透明、無色之薄膜，但該薄膜非常之粘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (19)

。在射出模製經切斷之薄膜後，對於測試樣本進行測定，測得其抗拉強度為45MPa，撕裂時之伸長量為480%。

[比較例]

比較例1

供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏A 硬度85。

比較例2

供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏A 硬度93。

比較例3

供醫藥用之商業上可購得的脂族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏D 硬度60。

比較例4

供醫藥用之商業上可購得的芳香族熱塑性聚胺基甲酸酯，具有蕭氏A 硬度85

比較例5 (對應於EP0396270號，70重量%軟質片段)

將350份聚四氫呋喃、12.48份1,4-丁二醇及12.58份1,5-二胺基-2-甲基戊烷(Dytek A[®]，由杜邦公司Wilmington廠製)於室溫下混合。而後，將124.8份熔融之4,4'-二(異氰酸根苯基)甲烷(MDI)於40°C下快速添加之，並藉一攪拌器強力地攪拌2分鐘。之後，將熔融物傾於一鐵氟龍片上，在125°C下後硬化1小時，然後再置於潮溼空氣中。繼之，將聚合物墊磨碎之，測定粒狀材料之MVI(參見表3)。

比較例6(對應於EP 0,396,270號，60重量%軟質片段)

五、發明說明 (20)

將360份聚四氫呋喃、23.5份1,4-丁二醇及23.5份1,5-二氨基-2-甲基戊烷(Dytek A[®]，由杜邦公司Wilmington廠製)於室溫下混合。而後，將193份熔融之4,4'-二(異氰酸根苯基)甲烷(MDI)於40°C下快速添加之，並藉一攪拌器強力地攪拌2分鐘。之後，將熔融物傾於一鐵氣龍片上，在125°C下後硬化1小時，然後再置於潮溼空氣中。繼之，將聚合物墊磨碎之，測定粒狀材料之MVI(參見表3)。

比較例7 (對應於EP 0 348 105號)

將71份聚四氫呋喃1000(Terathane 1000[®]，由杜邦公司Wilmington廠製)及214.3份聚乙二醇1000混合，並將其於120°C下於由水泵達成之真空下脫水之。而後，將40°C之117.9份4,4'-二(異氰酸根苯基)甲烷(MDI)

於氮氣之籠罩下於強烈攪拌下添加之。繼之，將所獲得之混合物於60~65°C下攪拌1~1.5小時。而後，將預聚合物溶於857.6份N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)中。另一方面，將4.34份乙醇胺、4.27份乙二胺及0.82份二甲基乙二胺溶於350份DMAC中所成之溶液，於強烈攪拌下快速添加於預聚合物溶液中。而後，將反應溶液於85°C下攪拌3小時，獲得淡黃、粘性之溶液，將其乾燥獲得薄膜。最後，將乾燥之薄膜磨碎之，測定粒狀材料之MVI(參見表3)。

以上所詳述之本發明只為例示本發明之用，舉凡熟嫻此項技藝者，在無違本發明精神及範疇所為之修飾與變化，均應包含於本發明範圍內。

公告本

300238

86. 1. 15

年 月 日

補正

專利申請案第84107956

ROC Patent Appln. No. 84107956

中文說明書修正頁 - 附件(一)

Amended Pages of the Chinese Specification - Encl. I

(民國 86 年 1 月 C415日修正並送呈)

(Amended & Submitted on January 15, 1997)

申請日期	84. 8. 1
案 號	84107956
類 別	C08G 18/08

(以上各欄由本局填註)

300238

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	環脂族熱塑性聚胺基甲酸酯彈料之製法
	英 文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF CYCLOALIPHATIC THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS
二、發明 創作人	姓 名	1. 白漢恩 (Heinz Pudleiner) 2. 安羅夫 (Rolf Dhein) 3. 許海柏 (Herbert Hugl)
	國 籍	4. 慕恩德 (Hanns-Peter Müller) 5. 費海柏 (Herbert Heidingsfeld)
三、申請人	住、居所	6. 賀漢治 (Hans-Georg Hoppe)
	代 表 人 姓 名	1. - 2.、4. - 6. 皆為德國籍，3. 為奧地利籍 6. 德國樂建市可蘭街31號 Kurlandweg 31, 42799 Leichlingen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
三、申請人	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區D-5090 D-5090 Leverkusen-Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Rolf Braun) 魏哈特 (Gerhard Weber)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

專利申請案第84107956
 ROC Patent Appln. No. 84107956
 中文說明書修正頁 - 附件(一)
 Amended Pages of the Chinese Specification - Encl.
 (民國 86 年 1 月 C415日修正並送呈)
 (Amended & Submitted on January 15, 1997)

申請日期	84. 8. 1
案 號	84107956
類 別	108G 18/08

(以上各欄由本局填註)

300238

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	環脂族熱塑性聚胺基甲酸酯彈料之製法
	英 文	PROCESS FOR THE PREPARATION OF CYCLOALIPHATIC THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS
二、發明 創作人	姓 名	1. 白漢恩 (Heinz Pudleiner) 2. 安羅夫 (Rolf Dhein) 3. 許海柏 (Herbert Hugl)
	國 籍	4. 慕恩德 (Hanns-Peter Müller) 5. 費海柏 (Herbert Heidingsfeld)
三、申請人	住、居所	6. 賀漢治 (Hans-Georg Hoppe)
	代 表 人 姓 名	1. - 2.、4. - 6. 皆為德國籍，3. 為奧地利籍
三、申請人	姓 名 (名稱)	1. 德國瑞夫市白特街16號 Bethelstr. 16, 47800 Krefeld, Germany
	國 籍	2. 德國瑞夫市瓦汀街30號 Deswatineststr.30, 47800 Krefeld, Germany
	住、居所 (事務所)	3. 德國白格市基衛街9號 Gemarkenweg 9, 51467 Bergisch Gladbach, Germany
	代 表 人 姓 名	4. 德國歐但市哈利街20號 Hollweg 20, 51519 Odenthal, Germany
		5. 德國法呈市漢克街8號 Von-Hasewinkel-Weg 8, 50226 Frechen, Germany
		6. 德國樂建市可蘭街31號 Kurlandweg 31, 42799 Leichlingen, Germany

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標

裝 訂 線

300238

86. 1. 15
年 月 日
修
補充A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱: 環脂族熱塑性聚胺基甲酸酯彈料之製法)

本發明揭示一種製備聚胺基甲酸酯-脲彈料之方法，該彈料中，NCO基相對所有之活性氫原子的範圍，係0.9~1.2。此一製法中，包括令(A)、(B)與(C.2)反應，而形成含NCO之預聚合物，以及隨後之令該預聚合物與(C.1)及(D)反應之步驟。上述(A)係3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯或二(4-異氰酸根環己基)甲烷，(B)係聚四氫呋喃或己二醇聚碳酸酯，(C.2)係鏈延長劑。又，(C.1)係3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺或二(4-胺基環己基)甲烷，(D)係分子量規制劑。依此所製成之彈料，特別適用於製備模製物、薄膜、可撓性管(供醫藥用)及導尿管。

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR THE PREPARATION OF CYCLOALIPHATIC THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS)

A process for the preparation of a polyurethane-urea elastomer having a mole ratio of NCO groups to all active hydrogen atoms in the range of 0.9 to 1.2 is disclosed. The process comprise reacting (A), (B) and (C.2) for form an NCO-containing prepolymer and then reacting said prepolymer with (C.1) and (D). Accordingly (A) is 3-(isocyanatomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate or bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methane, (B) is polytetrahydrofuran or hexanediol polycarbonate and (C.2) is a chain extender. (C.1) is 3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexylamine or bis-(4-aminocyclohexyl)-methane and (D) is a molecular weight regulator. The elastomer thus produced is particularly suitable for the preparation of moldings, films, flexible tubing (for medical purposes) and catheters.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

專利申請案第84107956號
 ROC Patent Appln. No. 84107956
 修正之申請專利範圍中文本一附件(一)
 Amended Claims in Chinese - Encl. (I)
 (民國 85 年 12 月 24 日 送呈)
 (Submitted on December 24, 1996)

1. 一種聚胺基甲酸酯-脲彈料之製法，該彈料具有NCO基相對所有活性氫0.9~1.2範圍之莫耳比；此製法包括使(A)、(B)及(C.2)反應而形成含NCO預聚合物，以及令，該預聚合物與(C.1)及(D)反應之步驟，上述步驟中，
- (A)係選自包括3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯及二(4-異氰酸根環己基)甲烷之集團的至少一種；
- (B)係選自包括聚四氫呋及己二醇聚碳酸酯之集團之具有數平均分子量1500~3000的至少一種；上述(A)：(B)之莫耳比係1.2：1~30：1；
- (C.2)係選自包括1,6-己二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、二丙二醇、三丙二醇及氫醌二β-羥乙基醚之集團的至少一種；
- (C.1)係選自包括3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺及二(4-胺基環己基)甲烷之集團的至少一種；上述(C.1)：(C.2)之莫耳比係60：40~20：80；
- 上述(D)係選自包括一異氰酸酯、一元醇及一元胺之至少一種分子量規制劑，相對(A)中所含之NCO基，其量係0.01~7當量%者。

六、申請專利範圍

2. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該NCO基相對所有活性氫原子之莫耳比係在0.98~1.05之範圍內者。
3. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該NCO基相對所有活性氫原子之莫耳比係1:1者。
4. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該3-(異氰酸根甲基)-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯含有70重量%之順式異構物及30重量%之反式異構物者。
5. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該二(4-異氰酸根環己基)甲烷含有20~95重量%之反、反式異構物者。
6. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(B)係具有數平均分子量1750~2500之聚四氫呋喃者。
7. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(A):(B)之莫耳比係1.5:1~20:1者。
8. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(A):(B)之莫耳比係2:1~12:1者。
9. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(C.1)係3-(胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺，(C.2)係1,6-己二醇，其相對含量係50~30莫耳%(C.1)及50~70莫耳%(C.2)者。
10. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(D)係二丁胺者。
11. 根據申請專利範圍第1項之製法，其中該(D)之量係2~6當量%者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂