

申請日期	91.2.5
案號	91101965
類別	C08G 18/00

(以上各欄由本局填註)

FP12316C

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	從具有高二級羥基含量之多元醇製造之高分子熱塑性聚胺甲酸酯
	英文	High molecular weight thermoplastic polyurethanes made from polyols having high secondary hydroxyl content
二、發明人	姓名	翁德凱末爾 (Kemal Onder)
	國籍	美國
	住、居所	美國俄亥俄州 44141 布魯克鎮汀伯路 8476 號 8476 Timber Trail Brecksville, Ohio 44141
三、申請人	姓名 (名稱)	諾貝恩有限公司 Noveon Inc.
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州 44141-3247 克利伯蘭布瑞克史威爾路 9911 號 9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247 U.S.A.
	代表人 姓名	索柏恩 T. 當拉普 Thoburn T. Dunlap

I267524

承辦人代碼：

大類：

I P C 分類：

本案已向：

美 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☒有 ☐無主張優先權

2001.02.12 09/781,791

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

308685

五、發明說明（1）

發明領域

本發明乃有關熱塑性聚胺甲酸酯及由其所製之薄膜及各種製品。更具體而言，本發明有關於從具高二級羥基含量之多元醇製得之線型高分子聚胺甲酸酯。本發明之熱塑性聚胺甲酸酯具極佳之物性，可利用例如在擠壓機中之一步連續聚合法製備之。

發明背景

以往熱塑性聚胺甲酸酯聚合物典型上由具主要為一級羥基之多元醇製得。

Scholz 氏之加拿大專利申請案 2,233,664 號乃有關熱塑性聚胺甲酸酯之製法，係使下列成分反應：(a)異氰酸酯，(b)可和異氰酸酯反應具分子量為 500 至 10,000 克/莫耳之化合物，其可摻入或不摻入(c)分子量小於 500 克/莫耳之擴鏈劑，(d)觸媒及/或(c)常用助劑及添加劑。所用之成分(b)包含至少一種聚醚多元醇(b1)，其包含聚氧化丙烯和聚氧化乙烯單元，分子量為 500 至 10,000 克/莫耳，不飽和度小於 0.07 毫當量/克，且一級羥基含量為 80 至 100%。Bonk 等人之美國專利 4,202,957 號提出基於聚胺甲酸酯聚醚之彈性體，其為熱塑性，可回收且較高的耐熱性，能用射出成型法製造。彈性體乃 4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)特殊的聚環氧丙烷-環氧乙烷嵌段共聚物和擴鏈劑[直鏈 C₂₋₆ 脂族二醇或氫醌或間苯二酚之雙(2-羥乙醚)]的反應產物。嵌段共聚物中含至少 50% 一級羥基，pH 為 4.5 至 9，鹼金屬離子含量小於 25ppm

五、發明說明 (2)

，而分子量為 1,000 至 3,000。在特佳的實施例中，用某些二醇(較佳為分子量高至 1500 之聚乙二醇)置換高至 25 當量%的擴鏈劑。聚醚二醇乃氧化丙烯氯化乙烯嵌段共聚二醇，其乃先使環氧丙烷聚合，然後在多步製程中(該說明書 3 欄，14-20 行)使所得聚氧化丙烯二醇和環氧乙烷反應。執行聚醚二醇之多步製程乃利用鹼性觸媒，參閱 3 欄，21-33 行。

由具高一級羥基含量之多元醇所製之熱塑性聚胺甲酸酯之成本遠高於採用具實質量的二級羥基之多元醇的本發明組成物。

雖然含一級及二級羥基之多元醇混合物並非新穎，但以往其只用於熱固性聚胺甲酸酯，做為塗膠，密封膠及發泡之用，其高分子量及有用之性質只有靠化學交聯才能得之。

相反地，本發明之聚胺甲酸酯並非熱固性，而是熱塑性，實質上呈線性結構，而無交聯。

發明概述

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯乃由下列反應物製備之：具高二級羥基含量之聚醚多元醇，至少一種多異氰酸酯，至少一種擴鏈劑及視需要選用的至少一種觸媒。聚胺甲酸酯組成物實質上呈線型結構，於是實質上無交聯，具高分子量，比以往具主要為一級羥基之聚四甲亞甲基醚二醇(PTMEG)多元醇者更具極佳的機械性質；後者之製造成本比本發明之多元醇更高，故採用起來亦較昂貴。

五、發明說明 (3)

在此所述之聚胺甲酸酯乃由一步聚合法製得，其中所有反應物同時或實質上同時摻入並進行反應、一步聚合法較佳為在擠壓機中進行。

熱塑性聚胺甲酸酯可加工成管子，電纜被覆及用為屋面膜之可呼吸膜以及房屋包紮膜。已發現本發明之薄膜具極佳的透水氣性。

發明之詳細說明

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯包括聚醚系多元醇、多異氰酸酯(較佳二異氰酸酯)、擴鏈劑及視需要選用之觸媒的反應產物。

多元醇

本發明較佳為所採用多元醇乃具高二級 / 低一級羥基含量之聚醚多元醇，其可用單步驟法製備之，其中所有的單體乃同時或實質上同時利用雙金屬氰化物觸媒合成之。本法所製之聚醚多元醇乃無規聚合而得，具低不飽和度，官能度接近 2，故適合製造高分子量線型熱塑性聚胺甲酸酯。因為沒有必要做鹼性中和及觸媒純製 / 移除，故高二級 / 低一級羥基含量之聚醚多元醇在成本上頗有競爭優勢。高二級羥基含量之聚醚多元醇實質上不含單官能基雜質，故可製得高分子量線型熱塑性聚胺甲酸酯。

有各種不同類別之多元醇可用為本發明之多元醇成分。至少有一部分的本發明之多元醇成分得自聚環氧烷，其可獲得具高二級羥基 (-OH) 含量或低一級羥基含量之

五、發明說明 (4)

聚醚多元醇。本發明之重要特色是在高二級羥基含量之聚醚多元醇中之全部羥基數中通常佔約 20, 30 或 35 至約 95 或 100%，較佳為約 40, 51, 53 或 65 至約 80, 85 或 90%，尤佳為約 50, 51, 或 52 至約 55, 60, 65, 80 或 85% 的二級羥基。

具高二級醇含量之本發明聚醚多元醇乃由一或多種 C_2 - 約 C_6 環氧烷，如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等製備之。較佳為聚醚多元醇常常為具至少另一環氧烷(如環氧乙烷)之聚環氧丙烷共聚物，其中環氧丙烷量較佳為佔至少約 50 重量%，尤佳為約 75% 至約 100% (對共聚物重量而言)。雖然可利用環氧丁烷，但由於高成本及透氣性較差，故較不宜採用。聚醚多元醇可由例如丙二醇之二醇和環氧丙烷及環氧乙烷反應而得。

高二級羥基含量之聚醚多元醇乃由美國康乃狄克州 Cheshire 地區之 Olin 公司出品之 Poly-L，及德國 Leverkusen 地區之拜耳公司出品之 Arcol A-2835。高二級羥基含量多元醇通常乃在各種觸媒，較佳為雙金屬氰化物觸媒存在下製備之。例如六氰金屬化鋅之雙金屬氰化物觸媒之應用及利用它製備高分子量多元醇之方法均有記載於文獻中。例如通用輪胎及橡膠公司之美國專利 3,829,505 號發表利用雙金屬氰化物觸媒以製備高分子量二醇，三醇等之製法。本發明之聚醚多元醇之數量平均分子量通常為約 600 至約 5,000，較佳為約 700 至約 2,500，尤佳為約 800 至約 1,500。

五、發明說明 (5)

具高二級羥基含量之本發明聚醚多元醇可摻混通常高至 50 重量%，較佳為小於或等於 40、30 或 25 重量%，尤佳為小於或等於 15 重量%之其他非高二級羥基含量的多元醇(百分率係對高二級羥基含量的聚醚多元醇及其他低二級羥基含量的多元醇的全重量而言)。其他類的多元醇包含羥基末端聚酯，低二級羥基末端之聚醚，羥基末端之聚碳酸酯及羥基末端之聚己內醯胺。

羥基末端聚酯為一般之聚酯，往往是線型聚酯，數量平均分子量 M_n 至少 500，典型上不大於 10,000，以便提供具硬段及軟段分布之聚胺甲酸酯。羥基末端之聚酯的數量平均分子量為約 700 至約 5,000，往往是約 700 至約 4,000。數量平均分子量的測量可例如利用已知重量的聚合物求其末端官能基數量得之。合適的羥基末端聚酯通常的酸值為 1.3 或以下，典型上是 0.8 或以下。酸值乃欲中和 1 克羥基末端聚酯所需之氫氧化鉀之毫克數。合適的羥基末端聚酯乃得自例如下列公司：紐澤西州，Perth Amboy 地區之 Witco 公司，賓州費城之 Inolex 化學公司及紐約州 Hicksville 地區之 Ruco 聚合物公司。

羥基末端聚酯聚合物之製法例如(1)使一種或多種二羧酸或酐利用一種或多種二醇進行酯化反應，或(2)使一種或多種二羧酸酯利用一種或多種二醇進行酯基轉移反應。二醇之莫耳數通常較佳為大於酸、酐或酯，以便獲得主要為羥基末端之線型鏈。

用來製備具羥基末端聚酯之合適二羧酸有脂族、環脂

五、發明說明（6）

族及芳族二羧酸。可採用單種二羧酸，或諸二羧酸之混合物。合適的二羧酸包含琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、異酞酸、對酞酸及環己二羧酸等。亦可採用前述二羧酸之酐，如酞酐，四氫酞酐等。己二酸乃常用的二羧酸。

若採用酯基轉移途徑以形成羥基末端聚酯，則可利用前述二羧酸酯。此等酯典型上含有通常為 C_{1-6} 之烷基以代替對應酸官能基上之酸性氫離子。二醇典型共有 C_{2-12} 。合適的二醇包含例如乙二醇、1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，2,2-雙-1,3-丙二醇，1,4-環己基二甲醇，癸二醇，十二碳二醇等。常用的二醇為 1,4-丁二醇及 1,6-己二醇。

低二級羥基含量聚醚多元醇乃衍生自全部具 C_2 至約 C_{15} 之二醇或多元醇。“低二級羥基含量”係指聚醚多元醇中二級醇含量低於高二級羥基含量聚醚多元醇中所定義之範圍。例如烷二醇或二醇類可和例如 C_{2-6} 環氧烷之醚反應。合適的環氧烷例如是環氧乙烷、環氧丙烷或其混合物。合適的羥基末端聚醚可例如購自美國德拉瓦州 Wilmington 地區之杜邦公司，紐澤西州 Parsippany 地區之 BASF 公司及印地安那州 Lafayette 地區之大湖化學公司。

典型上低二級羥基含量聚醚多元醇之數量平均分子量為約 500 至約 5,000；而往往是約 700 至約 3,000。

羥基末端聚碳酸酯例如可購自伊利諾州芝加哥之 C.P.

五、發明說明（7）

Hall 公司。合適的羥基末端聚碳酸酯可由二醇和碳酸酯反應而得。可參閱之美國專利 4,131,731 號記載羥基末端之聚碳酸酯，其製法及其應用。此等聚碳酸酯典型上呈線型。具羥基末端之聚碳酸酯的數量平均分子量通常至少約 500，而典型上為大於約 3,000。

具羥基末端之聚己內酯類可例如購自康乃狄克州 Danbury 地區之聯碳公司。羥基末端聚己內酯可由己內酯和二醇反應而得。合適的己內酯包含 ϵ -己內酯及甲基 ϵ -己內酯。合適的二醇例如乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,4-環己二甲醇，癸二醇，十二碳二醇等。羥基末端之聚己內酯之製法為一般行家所知。

本發明之多元醇成分之不飽和鍵含量通常是每克多元醇少於 0.05 毫當量，較佳為小於約 0.02 或 0.03 毫當量，尤佳為小於約 0.015 毫當量，其測法為行家所熟知。本發明之多元醇成分（包含前述之各種多元醇）的數量平均分子量通常為約 600 至約 5,000，較佳為約 700 至約 2,500，而尤佳為約 800 至約 1,500。多元醇成分之平均羥基官能度通常為約 1.8 至約 2.2，較佳為約 1.90 至約 2.10，而尤佳為約 1.95 至約 2.00 或 2.05。

如前所述，本發明之多元醇可含高二級羥基含量之聚醚多元醇，及含低或甚至無二級羥基含量之多元醇的混合物。往往採用此等混合物以降低產物成本而不減損有

五、發明說明（8）

利或所欲的性質。

多異氰酸酯

本發明之聚胺甲酸酯亦含異氰酸酯成分。為形成大的線型聚胺酸甲酯鍵，故採用雙官能或多官能異氰酸酯，而較佳為雙異氰酸酯。合適的多異氰酸酯可購自下列非限制範圍之公司：德國 Leverkusen 地區之拜耳公司，紐澤西州 Parsippany 地區之 BASF 公司，密西根州 Midland 地區之陶氏化學公司及猶他州之 Huntsman 化學公司。本發明之多異氰酸酯通常是 $R(NCO)_n$ ，式中 n 通常為整數 2 至 4，較佳為約 2， R 可為芳基、環脂族基、脂族基或其組合，其含 C_{2-20} 。非限制範圍之多異氰酸酯例子有二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)；甲苯-2,4-二異氰酸酯(TDI)；甲苯-2,6-二異氰酸酯(TDI)；亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)(H_{12} MDI)；3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(IPDI)；1,6-己二異氰酸酯(HDI)；萘-1,5-二異氰酸酯(NDI)；1,3-及 1,4-伸苯基二異氰酸酯；三苯甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯；聚苯多亞甲基多異氰酸酯(PMDI)；間二甲苯二異氰酸酯(XDI)；1,4-環己基二異氰酸酯(CHDI)；異佛爾酮二異氰酸酯；其異構物及其混合物。較佳之異氰酸酯為二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)，包含 MDI 聚合物及 H_{12} MDI，其可製得黃色較淺之聚胺甲酸酯。

擴鏈劑

在本發明之聚胺甲酸酯配料中較佳為摻入擴鏈劑以提

五、發明說明 (9)

升其分子量，擴鏈劑為諸文獻中均有詳細記載。合適的擴鏈劑通常有機二醇或全部含 C_2 至約 C_{20} 之二醇類，如烷二醇、芳二醇、烷芳二醇等。往往使用全部含約 C_2 至約 C_6 之烷二醇，例如乙二醇，1,6-己二醇，1,3-丁二醇，1,5-戊二醇及較佳為丁二醇。亦可採用二烷醚二醇，如二乙二醇及二丙二醇。合適的芳二醇有 1,4-苯二甲醇，苯二醇，1,2-環戊二醇等。合適的烷芳二醇包含雙乙氧氫醌，苯乙二醇，對-二甲醇苯等。其他合適的擴鏈劑有環脂族二醇，如 1,4-環己基二甲醇(CHDM)及芳脂族二醇，如 1,4-雙(2-羥乙氧)苯(HQEE)。亦可採用前述擴鏈劑之混合物。

較佳之本發明擴鏈劑包含 1,4-丁二醇，乙二醇，1,6-己二醇，1,4-環己烷二甲醇(CHDM)，1,4-雙(2-羥乙氧)苯(HQEE)，及 1,4-苯二甲醇。一種或多種擴鏈劑之用量端賴於熱塑性聚胺甲酸酯形成成分亦即擴鏈劑、多元醇成分及聚異氰酸酯之全重量。擴鏈劑之用量通常佔多元醇成分及聚異氰酸酯全部重量的約 3 至約 50%，較佳為約 4 至約 25%，而尤佳為約 5 至約 25%。

多異氰酸酯官能基對多元醇成分及擴鏈劑之全部羥基官能基之莫耳比通常為約 0.95 至約 1.10，較佳為約 0.98 至約 1.03。

觸媒

觸媒為任意使用的，但較佳為用於本發明之聚胺甲酸酯反應混合物中。任何常用或技藝及文獻上已知的異氰

五、發明說明（10）

酸酯和具反應性氫之化合物反應所用之催化觸媒均可用於本目的。此等觸媒包含鉍、錫、鐵、銻、鈷、鈦、鋁、鋅、鎳、銻、鉬、釩、銅、錳及鉛之有機及無機酸鹽，以及有機金屬衍生物，以及磷和有機叔胺。有機錫觸媒之代表例有辛酸亞錫，二辛酸二丁錫，二月桂酸二丁錫等。有機叔胺觸媒包含三乙胺、三乙(撐)二胺，N,N,N',N'-四甲基乙二胺，N,N,N',N'-四乙基乙二胺，N-甲基嗎啉，N-乙基嗎啉，N,N,N',N'-四甲胍，N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺，N,N-二甲基乙醇胺，N,N-二乙基乙醇胺等。

觸媒用量通常佔多異氰酸酯，多元醇成分及擴鏈劑之全重量的約 20 至約 500 份。亦可採用前述觸媒之混合物。較佳為採用最少量的觸媒，使副作用降至最低。較佳之觸媒包含辛酸亞錫、二辛酸二丁錫及二月桂酸二丁錫。

除有前述成分外，本發明之聚胺甲酸酯組成物亦可含各種添加劑、顏料、染料、填充料等，其用量為技藝及文獻中所熟知。

可使熱塑性聚胺甲酸酯具有所欲性質的添加劑有各種抗氧化劑、各種紫外線抑制劑，例如醯胺蠟及酯蠟之蠟，增稠劑等。若有用填充料，則通常是礦物填充料，其為無機物，包含雲母、滑石、高嶺土、碳酸鈣、亞硫酸鈣、矽膠、煙薰矽石、矽灰石、中空玻璃微球、玻璃、碳及石墨纖維，各種金屬化物(如鋅、鈦及鉛之氧化物)

五、發明說明 (11)

等，研磨之石英，各種金屬矽酸鹽，如鉛、鋁、青銅之金屬粉末等。

若本發明之聚胺甲酸酯要有顏色或色調，則可添加通常用量的任何普通的顏料或染料。於是可採用技藝及文獻上已知的任何顏料，如二氧化鈦、氧化鐵、碳黑等，以及各種染料，只要不妨害各種胺甲酸酯之反應即可。

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體可依聚胺甲酸酯彈性體技藝上常用的方法製造之，非限制範圍的製法例子有兩步驟預聚物法，或較佳為一步法(母料法)。在兩步驟法中，先使多羥基成分和多異氰酸酯成分反應成異氰酸酯基末端之預聚物，然後加以擴鏈。在較佳之一步法中，所有成分均放在一起，並同時或實質上同時反應。一步法較佳為在擠壓機，如單螺桿或雙螺桿擠壓機中各別餵入成形成分：多元醇，多異氰酸酯、擴鏈劑、觸媒及任何其他添加劑，或是餵入其混合物，通常於約 100℃ 至約 300℃，較佳為約 150℃ 至約 250℃，尤佳為約 150℃ 至約 240℃ 進行反應。

所得之本發明聚胺甲酸酯的重量平均分子量通常為約 75,000 至約 400,000，較佳為約 125,000 至約 300,000，尤佳為約 150,000 至約 250,000，其乃以聚苯乙烯為標準，用膠體滲透層析製得。聚胺甲酸酯之硬度通常為約 65 蕭氏 A 至約 70 蕭氏 D。本聚胺甲酸酯實質上呈線型，每分支點之數量平均分子量大於或等於 5,000 至 10,000。在聚合物中多異氰酸酯之重量百分率通常為約 10% 至

五、發明說明（12）

約 60%，而較佳為約 15 或 20%至約 50%，百分率係對聚胺甲酸酯組成物之全重量而言。

使所得熱塑性聚胺甲酸酯可擠壓成任何所欲的最終產物或形體，或可冷卻及製粒以便儲存或散裝運輸。擠出物亦可立即進一步加工成所欲之最終產物。

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯較佳為適合許多種應用，非限制範圍之例子有膜皮，可呼吸膜或厚膜，其可用於建屋被覆，屋面材或膜皮，管，電線及電纜被覆，模塑件，軟管，層合用薄膜，腰帶及彈性結構體。

由本發明聚胺甲酸酯組成物所形成的板材或整張薄膜較佳為適用為“建屋被覆”以便使溼氣由薄膜的一邊滲透至另一邊。較佳為本發明之聚胺甲酸酯為無孔隙，亦即沒有穿洞或孔洞。聚胺甲酸酯厚膜及薄膜可呼吸及對於水蒸氣分子有高度親和性相信是由於多羥基成分所建構的主鏈上有環氧乙烷單元。此種高度親和性會由於勢能的差異而使附著或即將附著之水蒸氣分子有吸引力。於是水蒸氣通常利用氫鍵會透過薄膜而擴散至水蒸氣壓較低的薄膜另側。於是本厚膜或薄膜可選擇性地透過水蒸氣而不能讓水滴滲透。

本發明之聚胺甲酸酯薄膜及厚膜的濕蒸氣透過率通常大於 2,000 克 / 米² · 天，較佳為大於 2,500 克 / 米² · 天，尤佳為為 3,000 或 4,000 克 / 米² · 天。

以往用於建屋被覆之薄膜乃可呼吸織物或有孔隙或打孔之聚烯烴薄膜。如前所述，本發明之厚膜及薄膜不打

五、發明說明 (13)

孔就有呼吸性。本發明之厚膜及薄膜可形成各種厚度，用為建屋被覆等應用時，通常為約 0.5 至約 10 毫吋，較佳為約 1 至約 4 毫吋。本發明之厚膜及薄膜可加上襯裡層。襯裡層可為任何織物或不織布，如紙或纖維素產物，聚合物襯裡層例如是聚乙烯或聚酯。

如前所述，本發明之薄膜具柔軟性及極性的物性，特別是可防止水滴滲漏，目前的微孔薄膜就常會有此種滲漏之缺點。

茲以非限制範圍之下列實例更詳盡地說明本發明。

實施例

實例 1：由含 74.8%高二級羥基含量之多元醇製備高分子量 TPU(熱塑性聚胺甲酸酯)之方法

於 90℃ 加熱之攪拌槽中加入一級羥基含量 25.2%，且分子量為 1360 之聚醚多元醇(Arcol-2835)。在另一 50℃ 加熱之槽中放入擴鏈劑。在 55℃ 預熱第三之攪拌槽中加入二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)。將此三槽成分計量加入 40 毫米雙螺桿同向旋轉擠壓機(紐澤西州，Ramsay 地區，W&P 公司製)之進料筒入。此擠壓機有 11 個擠筒段，於 190℃ 至 205℃ 加熱。擠壓機末端為裝設網疊之模頭，並連接著水中打粒機。於是，連續計量輸入含 33.368 份 MDI，8.169 份 1,4-丁二醇及 57.958 份聚醚多元醇(Arcol-2835)及 50ppm 辛酸錫觸媒之熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)配方，於水中打粒，全部出量為 150 磅 / 小時，然後在 105℃ 儲槽中加熱乾燥 3 小時。利用 1 吋直徑

五、發明說明 (14)

之單螺桿擠壓機(紐澤西州 Verona 地區之 Killion 公司製)將前面所製聚合物擠壓成 2 毫吋薄膜及 30 毫吋厚膜。將押出之薄膜及厚膜切成試片，並按照”美國標準物料試法”ASTM 測量其性質，結果列於下面表 1 中。依 ASTM E96-95 之乾燥劑法測量 2 毫吋厚度之薄膜的透溼率(MVT)；大於 2,500 克 / 米²·天之 MVT 被認為是此等薄膜適合做為建築業防滲結構之膜皮。前述配方至少適合做為例如建屋被覆及屋面隔膜之膜皮，及用於可呼吸之層合織品。

表 I

(膠體滲透層析分子量)	220,885	
蕭氏硬度 A	84	
試樣厚度	30 毫吋	2 毫吋
薄膜抗張強度		
在 50%應變下之應力(磅/吋 ²)	620	840
在 100%應變下之應力(磅/吋 ²)	770	980
在 200%應變下之應力(磅/吋 ²)	970	1270
在 300%應變下之應力(磅/吋 ²)	1350	1590
在 400%應變下之應力(磅/吋 ²)	1980	2180
在 500%應變下之應力(磅/吋 ²)	2960	3230
斷裂點應力(磅/吋 ²)	5130	4180
斷裂點應變(%)	620	560
在 38℃ /90%相對溼度下：	---	4520
透溼率(克 / 米 ² ·天)		
長度之增加(毫米/100 毫米)	---	0.25
浸水後		
在 200%應變後之伸長變形率(%)	13	
格瑞夫斯抗撕力，(磅 / 吋)	420	
比重	1.1480	
褲型抗撕力，(磅 / 吋)	100	
泰伯磨耗法(質量損失之毫克數)		
CS-17 輪	0	
H-22 輪	44	
柯費樂熔點(℃)	-----	-----
維卡軟化點(℃)	70	

五、發明說明 (15)

實例 2：由含 74.8%高二級羥基含量之多元醇製備高分子量 TPU 之方法

在 90℃ 加熱之攪拌槽中加入一級羥基含量為 25.2%，且分子量為 1360 之聚醚多元醇 (Arcol-2835)。在 50℃ 預熱之第二槽中加入擴鏈劑。於 55℃ 預熱之第三攪拌槽中加入二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯 (MDI)。在 40 毫米雙螺桿同向旋轉擠壓機 (紐澤西州 Ramsay 地區 W&P 公司製) 之加料筒中計量加入此三槽成分。擠壓機之擠筒分成 11 段，於 375°F 至 400°F 加熱。擠壓機末端有裝濾網疊之模頭，並接著水中打粒機。連續計量加入含 37.461 份 MDI，10.037 份 1,4-丁二醇及 51.997 份 Arcol-2835 聚醚多元醇和 50ppm 辛酸錫觸媒之熱塑性聚胺甲酸酯配方，於水中打粒，出量為 150 磅/小時，然後在 105℃ 加熱之儲槽中乾燥 3 小時。利用 1 吋直徑之單螺桿擠壓機 (紐澤西州 Verona 地區之 Killion 公司製) 將前面所製聚合物擠壓成 30 毫吋之厚膜。將押出之厚膜切成試片，並按照 ASTM E96-95 測量其性質，結果列於表 II 中。

利用直徑 2½ 吋之單螺桿擠壓機 (Killion) 及製管模頭將實例 2 之聚合物擠壓成外徑 8 毫米及壁厚 1 毫米之氣力軟管。擠壓機有 5 個獨立的加熱區，溫度保持在 195℃ 至 210℃。過渡的繼接器及製管模頭溫度設在 226℃。在 25 轉/分鐘之螺桿轉速下，押出速率為 84 磅/小時。前述組成物至少適合製做電纜、蛇管、軟管及通用之襯墊。

五、發明說明 (16)

表 II

性 質	以往之 TPU(由 PTMEG 製，多元醇中含 100% 一級羥基/0%二級羥基) ^A	實例 2 之 TPU	實例 2 之 TPU
<u>膠體滲透層析分子量</u>		373,264	179,564
蕭氏硬度 A	89	89	89
薄膜抗張強度	30 毫吋	30 毫吋	30 毫吋
在 50%應變下之應力，磅/吋 ²	-----	880	850
在 100%應變下之應力，磅/吋 ²	1201	1080	1040
在 200%應變下之應力，磅/吋 ²	1530	1400	1350
在 300%應變下之應力，磅/吋 ²	1978	2030	1940
在 400%應變下之應力，磅/吋 ²	2589	3190	2950
在 500%應變下之應力，磅/吋 ²	3300	5310	4680
在斷裂點之應力	4080	6230	5280
在斷裂點之應變，%	600	530	530
在 200%應變後之伸長變形率，%	27	-----	17
格瑞夫斯抗撕力，磅/吋	541	412	487
比重		-----	1.1626
褲型抗撕力，磅/吋		200	109
泰伯磨耗法(損耗毫克數)			
CS-17 輪	5	-----	2
H-22 輪	-----	-----	64
維卡溫度(°C)	96	-----	98

^A 優而富公司出品之 Estane®58887

五、發明說明 (17)

實例 3：由含 74.8%高二級羥基含量之多元醇製造高分子量 TPU 之方法

在 90℃ 加熱之攪拌槽中加入一級羥基含量為 25.2%，且分子量為 1360 之聚醚多元醇 (Arcol-2835)。於 50℃ 預熱之第二槽加入擴鏈劑 1,4-丁二醇。於 55℃ 預熱之第三攪拌槽中加入二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯 (MDI)。在 40 毫米雙螺桿同向旋轉之擠壓機 (紐澤西州 Ramsay 地區 W&P 公司製) 之加料筒中加入此三槽成分。擠壓機之擠筒具 11 段，於 190℃ 至 205℃ 加熱。擠壓機末端有裝濾網疊之模頭並連接著水中打粒機。連續計量輸入含 41.7 份 MDI，12.06 份 1,4-丁二醇及 45 份聚醚多元醇 (Arcol-2835) 和 50ppm 辛酸錫觸媒之熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU) 配方。於水中打粒，出量為 150 磅/小時。使所得熱塑性聚胺甲酸酯收集在 105℃ 加熱之儲槽，乾燥產物在 210℃ / 3800 克條件下之熔融流動指數為 41 克/10 分鐘。將前面所製聚合物利用 1 吋直徑單螺桿擠壓機 (紐澤西州 Verona 地區 Killion 公司製) 擠壓成 30 毫吋厚膜。然後將押出之厚膜切成試片，並依 ASTM E96-95 測試性質，結果列於表 III 中。前述之組成物至少適合製造電纜、蛇管、軟管及適用襯墊。

五、發明說明 (18)

表 III

性 質	以往的 TPU(基於 PTMEG,100%一級羥基 /0%二級羥基之多元醇) ^A	實例 3 之 TPU	實例 3 之 TPU
<u>膠體滲透層析分子量</u>		285650	263126
蕭氏硬度 A	92	89	90
薄膜之抗張強度	30 毫 吋	30 毫吋	
在 50%應變下之應力，磅/吋 ²	-----	1250	1270
在 100%應變下之應力，磅/吋 ²	1500	1480	1510
在 200%應變下之應力，磅/吋 ²	-----	1860	1890
在 300%應變下之應力，磅/吋 ²	3000	2480	2530
在 400%應變下之應力，磅/吋 ²	-----		
在 500%應變下之應力，磅/吋 ²	-----	4960	5270
在斷裂點之應力	6200	5230	5460
在斷裂點之應變，%	500	510	510
比重	1.14	1.16	
褲型抗撕力，磅/吋		139	151
泰伯磨耗法(損耗毫克數)		2	
CS-17 輪	5		
H-22 輪	-----	116	
維卡溫度(°C)	96	98	

^A 優而富公司之 Estane®58212

表 3 之聚合物亦可利用裝有成管模頭之 2½吋直徑單螺桿擠壓機(Killin)擠壓成氣力軟管，外徑 8 毫米，壁厚 1

五、發明說明 (19)

表 3 之聚合物亦可利用裝有成管模頭之 2½吋直徑單螺桿擠壓機(Killon)擠壓成氣力軟管，外徑 8 毫米，壁厚 1 毫米。該擠壓機有 5 個獨立的加熱區，溫度為 193℃ 至 205℃。過渡繼接器及成管模頭溫度設定在 205℃。在 30 轉/分鐘之螺桿轉速下，押出量為 110 磅/小時。

薄膜的呼吸性主要取決於高二級/低一級羥基含量多元醇之環氧乙烷含量以及硬度(TPU 聚合物中多元醇之含量)。實例 1 聚合物之透濕率(MVT)乃調成適用為建築用之隔膜，但若調整多元醇之乙撐氧含量及 TPU 聚合物之多元醇含量，則亦可增減之。

按專利說明書之慣例，前面已提出最佳的模式及較佳之實施例，但本發明之範圍並不局限於此，而如下列申請專利範圍中所述者。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 從具有高二級羥基含量之多元醇製 造之高分子熱塑性聚胺甲酸酯 ）

由具高二級羥基含量之多元醇、二異氰酸酯、擴鏈劑及觸媒製造熱塑性聚胺甲酸酯。所得的聚胺甲酸酯具高分子量，可利用一步(One-shot)法製得，亦即將諸反應物及任何另外所欲的成分混合在一起，同時或實質上同時反應。

英文發明摘要（發明之名稱： High molecular weight thermoplastic polyurethanes made from polyols having high secondary hydroxyl content ）

Thermoplastic polyurethane compositions are prepared from polyols having high secondary hydroxyl content, diisocyanates, chain extenders and catalysts. The resulting polyurethanes have high molecular weight and can be prepared by a one-shot process wherein the reactants and any additional desired components are brought together and reacted simultaneously or substantially simultaneously.

六、申請專利範圍

第 91101965 號「從具有高二級羥基含量之多元醇製造之
高分子熱塑性聚胺甲酸酯」專利案

(2005 年 7 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種熱塑性聚胺甲酸酯，包括下列成分之反應產物：

多元醇成分，包含一種無規聚合之聚醚多元醇，
其具高二級羥基含量，亦即二級羥基佔該高二級聚
醚多元醇中全部羥基數的 20 至 100%；

多異氰酸酯；

擴鏈劑；及

聚胺甲酸酯觸媒；

其中該熱塑性聚胺甲酸酯實質上呈線型且平均分
子量為 75,000 至 400,000；該多元醇成分之數量平
均分子量為 600 至 5,000，且羥基官能度為 1.8 至
2.2；多異氰酸酯官能基對多元醇成分及擴鏈劑之羥
基官能基的莫耳比為 0.95 至 1.10；該多異氰酸酯
包含二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、或亞甲基雙
(4-環己基異氰酸酯)或其組合，而該擴鏈劑為 1,4-
丁二醇、乙二醇、二甘醇、1,6-己二醇、1,4-環己
烷二甲醇(HQEE)、1,4-苯二甲醇或其組合；該觸媒
係鈹、錫、鐵、鎂、鈷、鈦、鋁、鋅、鎳、鈾、鉬
、鈇、銅、錳或鉛之有機金屬衍生物的有機或無機

六、申請專利範圍

鹽，或磷或有機三級胺；觸媒之用量係佔該多異氰酸酯、多元醇成分及擴鏈劑總重量的 20 至 500ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該多元醇成分含最高 50 重量%的具低二級羥基含量的多元醇，而該高二級聚醚多元醇乃在雙金屬氰化物觸媒存在下製得。
3. 如申請專利範圍第 2 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該高二級聚醚多元醇之二級羥基含量為 51 至 100%。
4. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之分子量為 125,000 至 300,000，而該高二級羥基聚醚多元醇之二級羥基含量為 40 至 70%，且多異氰酸酯官能基對多元醇成分及擴鏈劑之羥基官能基的莫耳比為 0.98 至 1.03。
5. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該高二級聚醚多元醇之二級羥基含量為 51 至 100%，且該高二級聚醚多元醇乃含至少 60 重量%環氧丙烷重複單元之環氧丙烷共聚物，且該多元醇成分之羥基官能度為 1.95 至 2.05。
6. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該多元醇成分含少於或等於 15 重量%的具低二級羥基含量多元醇，且該聚胺甲酸酯觸媒之用量係佔該

六、申請專利範圍

- 多異氰酸酯、多元醇成分及擴鏈劑總重量的 20 至 500ppm。
7. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯的分子量為 150,000 至 250,000。
 8. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該聚胺甲酸酯呈厚度 0.5 至 10 毫吋之薄膜的形狀。
 9. 如申請專利範圍第 8 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該聚胺甲酸酯薄膜之濕蒸氣透過率大於 2,000 克/米²·天。
 10. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該聚胺甲酸酯呈厚度 0.5 至 10 毫吋的薄膜的形狀。
 11. 如申請專利範圍第 10 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該聚胺甲酸酯薄膜之濕蒸氣透過率大於 2,000 克/米²·天。
 12. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該聚胺甲酸酯為熱塑性實質無交聯者。
 13. 一種製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，包括在 100 至 300℃ 的溫度，於擠壓機中以單一步驟來進行一種含有下列者之組成物的反應：如申請專利範圍第 1 項中定義之多元醇成分、多異氰酸酯、擴鏈劑及聚胺甲酸酯觸媒。
 14. 如申請專利範圍第 13 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之

六、申請專利範圍

- 方法，其中該熱塑性聚胺甲酸酯實質上呈線型，平均分子量為 75,000 至 400,000。
15. 如申請專利範圍第 14 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該多元醇成分之數量平均分子量為 600 至 5,000，而羥基官能度為 1.8 至 2.2。
16. 如申請專利範圍第 15 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該多元醇成分含有最高 50 重量%的具低二級羥基含量的多元醇，而該具高二級羥基含量之聚醚多元醇乃在雙金屬氰化物觸媒存在下製得。
17. 如申請專利範圍第 16 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中多異氰酸酯官能基對多元醇成分及擴鏈劑中全部羥基官能基之莫耳比為 0.95 至 1.10。
18. 如申請專利範圍第 17 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中多異氰酸酯包含二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)或其組合物；擴鏈劑係 1,4-丁二醇、乙二醇、二乙二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇(HQEE)、1,4-苯二甲醇或其組合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中無規聚醚多元醇之二級羥基含量為 51 至 100%。
20. 如申請專利範圍第 19 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中熱塑性聚胺甲酸酯之分子量為 125,000

六、申請專利範圍

- 至 300,000，該高二級聚醚多元醇之二級羥基含量為 40 至 70%，而多異氰酸酯官能基對多元醇成分及擴鏈劑中全部羥基官能基之莫耳比為 0.98 至 1.03。
21. 如申請專利範圍第 20 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該高二級聚醚多元醇之二級羥基含量為 51 至 100% 且係具至少 60 重量%環氧丙烷重複單元之環氧丙烷共聚物，而羥基官能度為 1.95 至 2.05。
22. 如申請專利範圍第 21 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該多元醇成分含少於或等於 15 重量%的具低二級羥基含量的多元醇，而該聚胺甲酸酯觸媒用量佔多異氰酸酯、多元醇成分及擴鏈劑總重量的 20 至 500ppm。
23. 如申請專利範圍第 22 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之分子量為 150,000 至 250,000。
24. 如申請專利範圍第 23 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該聚胺甲酸酯已形成厚度為 0.5 至 10 毫吋之薄膜。
25. 如申請專利範圍第 24 項之製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，其中該聚胺甲酸酯薄膜之濕蒸氣透過率大於 2,000 克/米²·天。