

參、發明人：（共 2 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

1. 唐納德 A. 梅爾茲/MELTZER, DONALD A.
2. 朱列斯伐卡斯/FARKAS, JULIUS

住居所地址：（中文/英文）

1. 美國俄亥俄州 44333 亞克朗霧茲湖大道 560 號
560 Lake of the Woods Blvd., Akron, Ohio 44333, U.S.A.
2. 美國俄亥俄州 44039 北瑞吉維耳貝門道 36200 號
36200 Behm Drive, North Ridgeville, Ohio 44039, U.S.A.

國 籍：（中文/英文）

- 1.~2.美國/USA

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. 美國 2002.12.20 10/325,101

2.

☐ 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。

參、發明人：（共 2 人）

姓 名：（中文/英文） ID：

1. 唐納德 A. 梅爾茲/MELTZER, DONALD A.
2. 朱列斯伐卡斯/FARKAS, JULIUS

住居所地址：（中文/英文）

1. 美國俄亥俄州 44333 亞克朗霧茲湖大道 560 號
560 Lake of the Woods Blvd., Akron, Ohio 44333, U.S.A.
2. 美國俄亥俄州 44039 北瑞吉維耳貝門道 36200 號
36200 Behm Drive, North Ridgeville, Ohio 44039, U.S.A.

國 籍：（中文/英文）

- 1.~2.美國/USA

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. 美國 2002.12.20 10/325,101

2.

☐ 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：

一、【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚胺甲酸酯組成物，一種較佳的熱塑性聚胺甲酸酯組成物。該聚胺甲酸酯組成物實質上無有機金屬，可在沒有有機金屬觸媒的狀況下製備。本發明之聚胺甲酸酯組成物具有低萃取性及優良的熔體強度。該聚胺甲酸酯適用於薄膜應用，諸如透氣薄膜，其可被有利地製成沒有孔洞或開口的薄膜，可滲透水蒸氣但是不透空氣。

二、【先前技術】

現在已在工業中製備且在技藝中所熟知之聚胺甲酸酯通常使用以金屬為基礎之觸媒，諸如亞錫及其它金屬羧酸鹽類。維杜拉(Vedula)等人之美國專利案號 5,959,059 揭示出合適的聚胺甲酸酯觸媒包括辛酸亞錫、二月桂酸二丁錫、丙酸苯基汞、辛酸鉛、乙醯乙酸鐵及乙醯乙酸鎂。聚胺甲酸酯薄膜以金屬為基礎之觸媒催化後，熔體強度足夠，這時我們希望能進一步增加熔體強度或減少熔體指數。

美國專利案號 5,908,690 係關於一種據報導可透氣、抗靜電且可在沒有擠壓之支援下製造的薄膜，該薄膜的 DIN 摩擦係數少於 0.8 且熔體流動速率(在 190°C 於 10 公斤之負載下測量)至多 70 之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體樹脂組成，該彈性體樹脂的軟段由聚環氧乙烷組成及/或包括環氧乙烷反應產物，且該軟段在該聚胺甲酸酯樹脂中之相對重量百分比在 35 重量%至 60 重量%間，以所使用的聚胺甲

酸酯之總重量為準。

WO 97/42248 係關於一種硬熱塑性聚尿烯(RTPU)，其包含丁二醇(BDO)與 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ 型式之聚乙二醇(PEG)單元，其中 n 為從 2 至 6 的整數。該發明之 RTPU 據報導可藉由提供一潛在成本較低的代用品，可取代自己二醇製備之 RTPU，從而解決在技藝中之問題。實例中使用的是有機錫觸媒。

美國專利案號 5,574,092 揭示一種硬熱塑性聚胺甲酸酯，其 T_g 至少為 50°C ，且具有足夠濃度衍生自芳香族二元醇的單元，據報可降低過程中可能會使硬熱塑性聚胺甲酸酯熔解的製程溫度，且其具有至少 100,000 磅/平方英寸的撓曲模數。這些硬聚胺甲酸酯不使用作為透氣材料。

美國專利案號 5,959,059 揭示出三級胺(諸如三仲乙二胺)亦可作為聚胺甲酸酯聚合反應的有效觸媒。所使用的三級胺觸媒量非常低，在每百萬重量份最後形成的聚合物中，該觸媒之用量為約 50 至約 100 重量份。但是，在製造具有合理快速動力學之熱塑性聚胺甲酸酯時，已發現少量三級胺觸媒產生的反應少於期望，如適當少量 NCO 殘留物及低起始熔體指數值所示。

三【發明內容】

本發明係關於一種熱塑性聚胺甲酸酯組成物，其製備可於多元醇胺觸媒、三級胺觸媒或其組合之存在下進行；及由彼所製備之物品。根據本發明所製備之聚胺甲酸酯組成物實質上無可萃取之以金屬為基礎的觸媒或有機金

屬產物。因此該無有機金屬的聚胺甲酸酯組成物不會對環境造成危害。該聚胺甲酸酯組成物具熱塑性，因此可經溶解及鑄塑、模塑或擠壓成想要的形狀。

本發明之聚胺甲酸酯組成物可使用來製備一能滲透水蒸氣但是無法滲透空氣的透氣薄膜，因此具有優良的水蒸氣穿透性。該透氣薄膜為單片，因此無不想要的針孔或其它微孔隙。該聚胺甲酸酯可形成透氣薄膜而用做屋面膜層 (roofing membrane) 及家用包裹物 (house wrap) 應用和服裝。目前已知本發明所揭示之觸媒可改善聚胺甲酸酯組成物的熔體強度，如其熔體流動指數減少所示。

此處描述之聚胺甲酸酯組成物可由許多在技藝中已熟知之方法來製備，較佳為一步 (one-shot) 聚合方法 (即，全部的反应物同步或實質上同步地結合及反應)。該一步方法以在一擠壓器中進行為佳。所產生的聚胺甲酸酯組成物可進一步加工以形成想要的物品或產物。在參考實施方式及闡明的實例之後本發明上述及其它優點會變得更加顯著。

詳細描述：

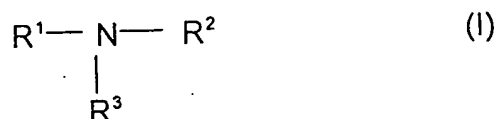
在本說明書中，“聚胺甲酸酯組成物”一詞可指稱含有用以形成聚胺甲酸酯之試劑的組成物，或在聚胺甲酸酯形成試劑藉由某些方法或機制反應後之組成物。本發明之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物包含下列的反應產物：多元醇，以聚醚為基礎的多元醇為佳；聚異氰酸酯類，以二異氰酸酯類為佳；鏈增長劑；及至少一種觸媒。

觸媒

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之製備，可將其形成組分與至少一種觸媒(多元醇胺觸媒、三級胺觸媒、或其組合)反應。不像傳統的觸媒，本發明之多元醇胺觸媒會在反應期間消耗掉而鍵結在該聚合物鏈中。因此，該多元醇胺觸媒不像典型的聚胺甲酸酯觸媒，無法萃取。該聚胺甲酸酯組成物無或實質上無有機金屬觸媒或以金屬為基礎之觸媒。"實質上無"一詞可定義為在每一百萬重量份聚胺甲酸酯形成組分中，有機金屬觸媒或以金屬為基礎之觸媒少於約 50 重量份，少於約 10 重量份更好，其中又以少於約 1 重量份為佳。

多元醇胺觸媒意謂著將一種以胺為基礎的化合物，其具有至少二個羥基，在聚胺甲酸酯形成反應中可作為觸媒。多元醇胺通常可描述為一種具有至少一個氮原子的化合物，而該氮原子有三個共價鍵或共價鍵結至三個取代基(即，原子或原子團)，這些取代基共同包含至少二個羥基，且這些取代基中至多有一個是直接接著氮的氫。因此該多元醇胺觸媒為一種二級或三級多元醇胺化合物。

較佳的多元醇胺觸媒可由下式所定義：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立代表具有 1 至約 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基，其中以含 2 至約 6 個碳原子較佳；且其中 R^3 代表氫、或具有從 1 至約 20 個碳原子

之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基，其中以含 2 至約 6 個碳原子較佳，其條件限制為除了氫以外之，這些“R”基應共同具有總數至少二個的羥基。

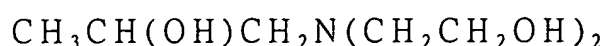
合適的多元醇胺包括(但不限於)三乙醇胺、二乙醇胺、二異丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-異丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-異丁基二乙醇胺、N-油烯基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、N-烯丙基二乙醇胺、N-甲基二異丙醇胺、N-乙基二異丙醇胺、N-丙基二異丙醇胺、N-丁基二異丙醇胺、環己基二異丙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷、N,N'-雙(羥基伸乙基)乙二胺、1-[N,N-雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇、1,4-雙(羥乙基)六氫吡咩、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]六氫吡咩、2,2-雙(羥甲基)-2,2',2''-氮基三乙醇；而以三乙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇及 1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷較佳。

幾個典型的多元醇胺之化學式如下：

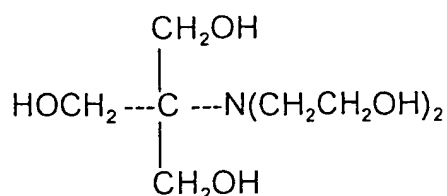
三乙醇胺： $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

二乙醇胺： $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇：



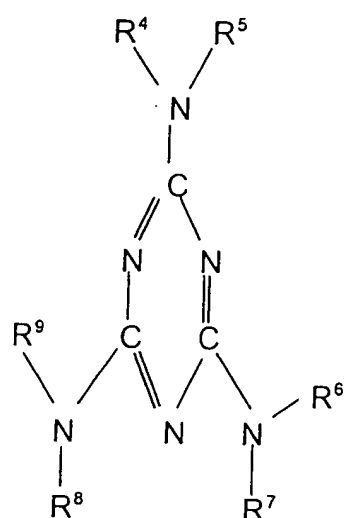
2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇：



1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷：



該多元醇胺觸媒亦包括多元醇蜜胺衍生物，諸如具有下式的那些：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 各自獨立地代表具有從 1 至約 20 個碳原子之直鏈或支鏈的烷基、環烷基或烷芳基，其中以含 2 至約 6 個碳原子較佳；其中 R^7 及 R^8 可額外各自獨立地為氫，其條件限制為除了氫以外，至少一個“R”基共同具有至少二個羥基取代基在上面。多元醇蜜胺衍生物的實例包括(但不限於)三羥甲基蜜胺、六羥甲基蜜胺及二羥甲基蜜胺。

所定義之多元醇胺觸媒亦包括環氧烷之含多元醇的聚醯胺加成物，包括下列化合物，諸如乙二胺加成物，其為乙二胺與環氧丙烷或環氧乙烷或其混合物之反應產物；

及二伸乙三胺加成物，其為二伸乙三胺與環氧丙烷、環氧乙烷或其混合物之反應產物。該含多元醇聚醯胺加成物或多元醇之當量重量在約 100 至約 5,000 間，較佳為在約 250 至約 2,000 之間。

觸媒在該聚胺甲酸酯組成物中之用途為加速反應速率。該多元醇胺觸媒的醇官能基會參與聚胺甲酸酯的形成反應。該觸媒因此會鍵結至該聚合物鏈而無法萃取。其它優點為該觸媒相對而言相當固定，否則其可能會在所產生的聚胺甲酸酯內相當容易地擴散，且加速反胺甲酸酯化作用 (retrourethanization) 的速率。反胺甲酸酯化作用在吸收了水氣的熱塑性聚胺甲酸酯中特別普遍。該反應會使 TPU 的 M_w 減低，且會相應地降低其物理性質 (諸如抗拉強度)，且會產生尿素及 MDA (後者在透氣薄膜中十分重要)。

該多元醇胺可以用在本發明之聚胺甲酸酯形成反應中，其用量取決於來自多元醇胺之熱塑性聚胺甲酸酯的氮含量範圍，通常是從約 0.075 至約 2.0 莫耳%，從約 0.085 至約 1.75 莫耳%較好，其中又以從約 0.095 至約 1.5 莫耳%最佳，其範圍是以聚胺甲酸酯形成組分 (即，鏈增長劑、多元醇、聚異氰酸酯類及觸媒) 在組成物中的總莫耳數為準。存在於本發明之聚胺甲酸酯組成物中之含胺多元醇 (不論來自多元醇胺或其它來源)，其使用量最好不要大於所有澤列維季諾夫 (Zerewitinoff) 活性氫原子之總含量的二個當量百分比。可使用足夠量的多元醇胺觸媒，以使聚胺甲酸酯聚合物的瞬時 NCO 水準少於約 0.3 百分比，及 / 或經烘箱老

化的 NCO 水準約為 0 百分比。

在本發明更進一步的具體例中，已發現需要觸媒來形成透氣的熱塑性聚胺甲酸酯聚合物組成物，同時並非全部的觸媒皆合適(例如，以金屬為基礎的觸媒或有機金屬觸媒，諸如以鈹或鈦為基礎的觸媒)，而三級胺在形成熱塑性聚胺甲酸酯聚合物組成物的反應中為有效的觸媒。三級胺的使用量應為在其中氮含量(即，每種聚胺甲酸酯形成組分—鏈增長劑、多元醇、聚異氰酸酯類及觸媒—總莫耳數的氮莫耳百分比)足以授予高熔體強度，且可在想要的時間及溫度條件內發生 NCO 總反應。三級胺之實例包括(但是不限於)二吡二環辛烷、三〔十二烷基〕胺、三〔十六烷基〕胺、N,N'-二甲基烷基胺類之類。該三級胺的烷基或伸烷基部分可為具有 1 至約 20 個碳原子之直鏈或支鏈。

三級胺可以用在該聚胺甲酸酯組成物中，其用量取決於來自三級胺的氮含量，通常至少約 0.06 莫耳%，從約 0.075 至約 2 莫耳%較好，其中又以從約 0.1 至約 1.5 莫耳%最佳，其範圍是以存在於該組成物中之聚胺甲酸酯形成組分(鏈增長劑、多元醇、聚異氰酸酯類及觸媒)的總莫耳數為準。

聚異氰酸酯類

本發明之聚胺甲酸酯聚合物是從一種包含異氰酸酯組分的聚胺甲酸酯組成物來形成。為了形成較長的線性聚胺甲酸酯鏈，而使用二官能基或多官能基的異氰酸酯類，其中以二異氰酸酯類較佳。合適的聚異氰酸酯類可在商業

上從一些公司購得，諸如(但不限於)匹茲堡拜耳公司(Bayer Corporation of Pittsburg, PA)；紐澤西帕西潘尼的貝斯拂公司(BASF Corporation of Parsippany, New Jersey)；密西根米德蘭的道化學公司(Dow Chemical Company of Midland, Michigan)；及猶他的漢次門化學(Huntsman Chemical of Utah)。本發明之聚異氰酸酯類通常具式 $R(NCO)_n$ ，其中 n 通常為 2 至 4 的整數，以 2 為佳； R 可為具有從 2 至約 20 個碳原子之芳香族、環脂族、脂肪族，或其組合。聚異氰酸酯類之實例包括(但是不限於)二苯基甲烷-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)；異氰酸 3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基-環己酯(IPDI)；1,6-己烷二異氰酸酯(HDI)；萘-1,5-二異氰酸酯(NDI)；1,3-及 1,4-伸苯基二異氰酸酯；三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯；聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯(PMDI)；間-二甲苯二異氰酸酯(XDI)；二異氰酸 1,4-環己酯(CHDI)；二異氰酸異佛爾酮；及其異構物類、二聚物類、三聚物類及混合物，或其組合。較佳的異氰酸酯類有二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)及 H_{12} MDI，其可產生具有絕佳抗 UV 性之聚胺甲酸酯類。

鏈增長劑

在本發明之聚胺甲酸酯形成組成物組分中通常想要使用鏈增長劑以增加其分子量，且其已由技藝及文獻所熟知。合適的鏈增長劑通常包括具有總數 2 至約 20 個碳原子的有機二元醇或二元醇類，諸如烷烴二元醇、環脂二元醇、

烷芳基二元醇之類。經常使用具有總數約 2 至約 6 個碳原子之烷烴二元醇，其實例包括乙二醇、丙二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇，較佳為 1,4-丁二醇。亦可使用二伸烷基醚二醇類，諸如一縮二乙二醇及一縮二丙二醇。合適的環脂二元醇實例包括 1,2-環戊二醇、1,4-環己烷二甲醇(CHDM)之類。合適的烷芳基二元醇實例包括氫醌二(β-羥乙基)醚(HQEE)、1,4-苯二甲醇、雙乙氧基聯苯酚、雙酚 A 乙醇鹽類、雙酚 F 乙醇鹽類之類。其它合適的鏈增長劑有 1,3-二(2-羥乙基)苯及 1,2-二(2-羥基乙氧基)苯。亦可使用上述所提之鏈增長劑的混合物。

本發明的較佳鏈增長劑包括 1,4-丁二醇、乙二醇、一縮二乙二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇(CHDM)、氫醌二(β-羥乙基)醚(HQEE)及 1,4-苯二甲醇。

只要所產生的 TPU 保留其熱塑性，亦可使用具有官能度大於 2 之鏈增長劑。此鏈增長劑的實例包括三羥甲基丙烷、甘油及季戊四醇。通常來說，所加入的這些鏈增長劑相對於二官能基鏈增長劑之重量應該不超過 10%。

所使用的一種或多種鏈增長劑之羥基總數與下文提出的多元醇組分之羥基總數的莫耳量或比率通常從約 0.1 至約 3.0，從約 0.15 至約 2.5 較好，其中又以從約 0.2 至約 2.1 最佳。

多元醇

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯亦可從多元醇組分形成，以聚醚多元醇類為佳。合適的羥端聚醚中間體或聚醚

多元醇為衍生自具從 2 至約 15 個碳原子之二元醇或多元醇，以含 2 至約 6 個碳原子為佳。該羥端聚醚中間體可從烷基二醇或乙二醇與醚（諸如具有從 2 至約 6 個碳原子的環氧烷）反應而形成。環氧烷之實例包括（但不限於）環氧乙烷、環氧丙烷及四氫呋喃或其組合。

因此，該聚醚中間體可為同元聚合物或共聚物。例如，羥端聚醚共聚物中間體的製造可先讓丙二醇與環氧丙烷反應，接著隨後與環氧乙烷反應。合適的聚醚多元醇實例包括（但不限於）聚（乙二醇），其可由環氧乙烷與乙二醇反應而成；聚（丙二醇），其可由環氧丙烷與丙二醇反應而成；聚（伸丙基-乙二醇），其可由環氧丙烷及環氧乙烷與丙二醇反應而成；及衍生自四氫呋喃的聚（四亞甲基醚乙二醇）。

本發明之多元醇或聚醚中間體的數量平均分子量通常從約 100 至約 10,000，從約 250 至約 5,000 較好，其中又以從約 500 至約 4,000 為佳。在本發明中可使用多種多元醇的混合物。合適的聚醚多元醇可從商業上購得：拜耳公司的 Arcol[®]、Acclaim[®]或 Multranol[®]；杜邦的 Terathane[®] PTMEG；阿克(Arch)的 Poly G[®]；及貝斯拂公司的 Poly THF。較佳的聚醚多元醇包括聚環氧乙烷及聚（四氫呋喃）。除聚醚多元醇外本發明中亦可使用少量多元醇或多元醇混合物，諸如（但不限於）聚酯多元醇，但不偏好此一做法。

熱塑性聚胺甲酸酯通常可從下列物質反應後形成：1)

一種或多種聚異氰酸酯；2)一種或多種多元醇；3)一種或多種鏈增長劑；及4)一種多元醇胺或三級胺觸媒。目前已知有許多形成聚胺甲酸酯的方法，包括讓多元醇組分與聚異氰酸酯組分反應，然後將同樣的鏈延長之多步驟方法。

本發明之熱塑性聚胺甲酸酯以技藝中熟知的“一步”聚合方法來製造為佳，其中將多元醇組分、聚異氰酸酯組分、鏈增長劑及觸媒加在一起、混合並聚合。將多元醇組分、鏈增長劑及觸媒加在一流束中，且聚異氰酸酯加在第二或之後的流束中的做法很好，但在一擠壓器中進行一步聚合方法的做法尤佳。通常在從約 60°C 至約 220°C 的溫度下進行該反應，從約 100°C 至約 210°C 較好，其中又以從約 120°C 至約 200°C 最佳。通常要避免大於約 220°C 的溫度，以防聚胺甲酸酯分解。合適的混合時間通常為約 1 至約 5 分鐘(從約 2 至約 3 分鐘較好)，以使不同的組分反應並形成本發明之熱塑性聚胺甲酸酯。

聚異氰酸酯官能基與多元醇組分和鏈增長劑羥基總數的莫耳比率通常為從約 0.95 至約 1.10，以從約 0.98 至約 1.03 為佳。

本發明中經聚合的熱塑性聚胺甲酸酯之重量平均分子量範圍通常從約 50,000 至約 1,000,000，從約 75,000 至約 500,000 較好，其中又以從約 100,000 至約 300,000 最佳。本發明之聚胺甲酸酯的硬度通常約為 98 蕭而 A 或較少。

除了上述確認的組分外，本發明之聚胺甲酸酯組成物亦可包括不同的添加劑、色素、染料、充填劑、潤滑劑、

UV 吸收劑、蠟、抗氧化劑、增稠劑之類，其可使用在技藝及文獻中熟知的習知量。所使用的添加劑通常可授予該熱塑性聚胺甲酸酯我們想要的性質。該充填劑包括滑石、矽酸鹽類、黏土、碳酸鈣之類。

若想要本發明之聚胺甲酸酯組成物具有顏色或色澤，則可使用任何習知量之習知色素或染料。因此，可使用任何技藝及文獻中熟知的色素，例如二氧化鈦、氧化鐵、碳黑之類以及不同的染料，其限制條件為它們不會干擾不同的胺基甲酸酯反應。

所產生的熱塑性聚胺甲酸酯可擠壓成任何想要的最終產物或形式，或可經冷卻，並使之丸化或顆粒化，來儲存或整體裝運。該擠出物可在擠壓出後立即以某些其它方式加工，以提供想要的最後使用產物。

本發明的熱塑性聚胺甲酸酯可有利地適用於許多應用用途，包括(但不限於)薄膜、透氣薄膜或薄片，其可使用於家用包裹物、屋面材料或保護性衣物及積層用之薄膜。

從本發明之聚胺甲酸酯組成物所形成的單片薄片或薄膜可有利地適用於使用作為保護性衣物，因為它們可讓水蒸氣從薄膜的一邊通到另一邊。我們想要能在雨中或在運動時穿著的衣物，其可防止水滲入服裝，來保持穿衣者的乾爽，同時允許由穿衣者的汗水蒸發，透過織物進入空氣。"可透氣的"TPU 材料可讓汗水蒸發，且在本發明之聚胺甲酸酯薄片的較佳具體例中，其係為無孔隙、且無或實

質上無刺孔或多孔洞，以防止水滲入服裝。該聚胺甲酸酯薄片及薄膜可透氣，且由於其骨架中已嵌入來自多元醇組分的伸乙基或其它氧化物單元，因此對水(H₂O)蒸氣分子的高親和力當是很高的。此高親和力會吸引水蒸氣分子，透過氫鍵結合，由薄膜來進行吸收。隨後，該水蒸氣可擴散通過該薄膜(通常是由於滲透壓力)至薄膜蒸氣壓較低的那一邊。該些薄片或薄膜因此可選擇性地讓水蒸氣通過，但是不會讓大量的水分通過。

可用 ASTM E968(23℃，50%的相對溼度)來測量 1 密耳厚之本發明聚胺甲酸酯薄膜之水蒸氣穿透速率，其通常大於約每天 100 克/平方公尺，大於約每天 200 克/平方公尺較佳，其中又以大於約每天 300 克/平方公尺最佳。

先前已應用於家用包裹物的薄膜包括以透氣織物或有孔及多孔之聚烯烴透氣薄膜。如上所述，本發明之薄片及薄膜甚至在未穿孔時亦能有利地透氣。本發明之薄片及薄膜可做成任何想要的厚度，且當使用於家用包裹物、衣物或類似的應用時，其厚度通常從約 0.5 密耳至約 10 密耳，以從約 1 密耳至約 4 密耳的厚度為佳。本發明之薄片及薄膜可選擇性地具有敷塗其上的襯層。該襯層可為任何織物或非織物基材，(如紙或纖維素產物)及聚合物襯層(如聚乙烯、聚丙烯、耐綸或聚酯)。可選擇性地使用一黏著劑來將本發明之薄片或薄膜黏附至襯層。

如上所述，本發明之薄膜具可撓性且具有優良的物理性質，特別是能防止水分滲漏；水分的滲漏是現有之多微

孔薄膜中常見的問題。

四、【實施方式】：

參考下列實例後將對本發明有更好的了解，此些實例用來闡明本發明，但是不對本發明形成限制。

實例

表 I 及 II 闡明多種聚胺甲酸酯配方，包括使用多元醇胺觸媒所形成者，和使用先述技藝之有機金屬觸媒所形成者，以為比較。

熱塑性聚胺甲酸酯聚合物可藉由隨機熔融聚合方法來製備。在此方法中，於約 60°C 時，將多元醇、鏈增長劑及觸媒混合在一起。然後將該混合物加熱至表 I 及 II 所指出的溫度。將聚異氰酸酯 MDI 加熱至表中所指出的溫度，然後與該混合物混合。將反應物劇烈混合一段指定的時間。在反應程序期間，經合適催化的系統放熱會造成溫度增加，通常會大於 70°C。將該聚合物排入一冷卻的平底鍋中，讓其冷卻至室溫。立即地測試該聚合物的熔體指數 (MI)，接著如表中所示，進行烘箱老化。

實例 M(表 I)及 P-T(表 II)為本發明之實例。實例 A-L、N、O、U 及 V 為使用有機金屬觸媒或少量三級胺之比較例。在表 I 中的資料指出樣品經充分催化後產生的 TPU，在烘箱老化後不帶有可偵測之殘餘 NCO 者僅在少數。唯一達到此標準的實例為 B、L 及 M。B 乃以錫為基礎的觸媒製得；L 的瞬時 NCO 值高到無法接受且非本發明之實例；而 M 使用足量之無金屬觸媒，以產生瞬時 NCO 值小於 0.3 百分比

之 TPU。以除了錫以外之金屬為基礎的觸媒經探討，闡明於實例 D-G、I、K。經以鉍或鈦為基礎的催化作用而產生之 TPU 並不滿足上述標準，即使投入比有機錫觸媒高出許多的量，該鉍及鈦觸媒亦無法有效產生品質令人滿意的 TPU，表 II 實例 U 及 V 亦是如此。在組成物 U 及 V 的實例中，低程度的多元醇胺會產生瞬時 NCO 值大於 0.3 之 TPU。表 II 包括 2 個有機錫觸媒的可能實例 (N 及 O)，及一以多元醇胺製得的類似 TPU 組成物 (P、R-T)，均具熱塑性，且具有可比較或較低的 MI。此可於 MVT 值維持在高程度時達成，MVT 可透過有機錫催化系統看出來，並可藉由比較二組 TPU (其每組皆包含相同的 BDO 量) 來加以闡明，即，實例 N 及 T 與實例 B、M、O 及 Q。因此可製備出具有我們想要的性質 (諸如優良的熔體指數及水蒸氣穿透) 之熱塑性聚胺甲酸酯，同時無會對環境造成危害之以金屬為基礎的觸媒。

在 4RPM 下使用轉軸 #2 來進行布魯克菲爾德 (Brookfield) 黏度之測量。使用 ASTM 程序 D5155-96 來計算 NCO 值。可使用 ASTM 程序 E968 來計算水蒸氣穿透 MVT 值。

表 I

實例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
PEG 1500 (克)	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06	271.06
1,4-BDO (克)	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94	28.94
MDI (克)	126.15	126.02	126.08	126.1	125.98	126.00	125.89	125.84	126.05	126.06	126.04	126.06	126.07
DBTDL (克)	-----	25ppm	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
二丁二環辛烷	-----	-----	25ppm	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	100ppm	200ppm
新癸酸鉍	-----	-----	-----	25ppm	100ppm	200ppm	-----	-----	100ppm	-----	100ppm	-----	-----
2-乙基六氟化鈦(IV)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	200ppm	-----	-----	-----	-----	-----	-----
厄加諾克斯	1.50	1.50	1.50	1.50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
245(Irganox 245)(克)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
N莫耳% (來自觸媒)	-----	-----	.0134	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	.0536	0.1072
多元醇混合溫度 °	120	120	120	120	120	120	120	90	90	150	150	120	120
MDI溫度°C	120	120	120	120	120	120	120	90	90	120	120	120	120
反應時間(分鐘)	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2	2	2
化學計量	99.2	99.1	99.2	99.2	99.1	99.1	99.0	98.9	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2
反應放熱溫度°C	190	205	193	190	190	190	190	162	162	215	215	195	198
瞬時NCO (THF)	.324	.142	.306	.552	0.494	0.646	0.507	1.05	1.25	0.439	0.436	0.376	0.072
瞬時MI (190C/3800克)	123.7	7.84	32.87	39.24	38.83	67.89	63.80	90.41	121.66	19.93	14.84	15.38	11.04
瞬時MI (190C/8700克)	不進行	24.07	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	48.54	39.16	36.36	33.21
烘箱老化NCO (THF)	0.063	0.00	0.032	0.021	0.021	0.042	0.042	0.124	0.124	0.021	0.041	0.00	0.00
烘箱老化(105C 2hr) MI	9.19	3.41	7.27	7.1	9.59	20.92	27.15	54.67	80.02	1.70	< 1.0	6.80	10.08
(190c/3800克)													
烘箱老化(105C 2hr) MI	28.67	13.69	29.78	25.99	41.69	不進行	不進行	不進行	不進行	8.20	3.44	21.00	37.43
(190c/8700克)													
布魯克菲爾德黏度	2760	2450	3100	1830	1470	640	340	50.00 **	50.00 **	GEL	GEL	5330	1980
(15% 在THF中)													
布魯克菲爾德黏度(15% 在	550	5330	1060	800	650	470	510	不進行	不進行	不進行	不進行	2050	2680
NMP中)													
MVT (直立杯, 23C, 50% rh)	不進行	610	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	不進行	620

** 溶液為乳狀

表 II

樣品	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
PEG-1500 (克)	174.00	179.68	179.56	179.68	180.08	171.88	173.40	179.63	179.62
二月桂酸二丁錫 (克)	0.01	0.004	----	----	----	----	----	----	----
二丁二環辛烷(克)	----	----	----	0.04	----	----	----	----	----
三乙醇胺(克)	----	----	0.12	----	0.60	0.12	0.60	0.050	0.060
1,4-BDO (克)	28.00	19.32	19.32	19.32	19.32	28.00	28.00	19.32	19.32
厄加諾克斯245 (克)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MDI (克)	108.5	85.4	85.42	84.56	86.7	108.5	109.7	85.50	85.40
N莫耳% (來自觸媒)	----	----	0.3194	0.2133	1.5753	0.2511	1.2399	0.1333	0.1599
混合溫度 (C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
MDI溫度(C)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
反應時間(分鐘)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
TEOA/BDO莫耳比率	0.000	0.00	0.004	0.00	0.019	0.003	0.013	0.002	0.002
化學計量	100.6	100.23	99.95	99.24	100.5	100.6	100.7	100.5	100.5
瞬時 MI (190C/3800克)	42	28	42	13	15	27	8	48	40
烘箱老化 (105C 2hr) MI (190C/3800克)	40	24	20	28	10	25	6	36	10
瞬時 NCO %	0.15	0.11	0.15	0.11	0.21	0.29	0.18	0.35	0.36
布魯克菲爾德黏度(15% 在THF中)	不進行	650	700	750	不進行	不進行	不進行	1100	700
褲子撕裂(trouser tear)(lbf/in) ASTM D624-00	85	72	73	不進行	65	78	85	不進行	不進行
抗拉設定(200%, 23C) ASTM D412-98	15	10	7	不進行	10	14	11	不進行	不進行
抗拉強度(磅/平方英寸) ASTM D412-98	1810	960	1110	不進行	1600	2550	3420	不進行	不進行
延伸度% ASTM D412-98	760	640	600	不進行	970	760	630	不進行	不進行
在50%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	560	290	240	不進行	260	500	520	不進行	不進行
在100%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	670	360	320	不進行	340	620	660	不進行	不進行
在200%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	810	460	430	不進行	450	790	900	不進行	不進行
在300%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	990	550	550	不進行	560	1020	1290	不進行	不進行
在400%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	1190	560	720	不進行	700	1340	1830	不進行	不進行
在500%應變下的抗拉模數(磅/平方英寸)	1390	----	910	不進行	870	1700	----	不進行	不進行
MVT (直立杯, 23C 50% rh)	510	600	不進行	620	不進行	不進行	490	不進行	不進行

已根據專利法規提出最佳模式及較佳的具體例如上，但本發明之範圍不限於此，而見諸附加之申請專利範圍。

五、【圖式簡單說明】：

無。

伍、中文發明摘要：

可透氣的熱塑性聚胺甲酸酯可於無金屬觸媒存在下從多元醇組分、聚異氰酸酯組分及鏈增長劑之反應來製備。該無金屬觸媒包括一種多元醇胺、一種三級胺觸媒，或其組合。本發明之聚胺甲酸酯適用於薄膜應用，如它們可形成能滲透水蒸氣但不透空氣或水之透氣薄膜。該聚胺甲酸酯組成物實質上無金屬、具有低萃取性及優良的熔體強度。

陸、英文發明摘要：

Breathable thermoplastic polyurethanes are prepared from the reaction of a polyol component, a polyisocyanate component, and a chain extender in the presence of a metal-free catalyst. The metal-free catalyst comprises a polyalcohol amine, a tertiary amine catalyst, or a combination thereof. The polyurethanes of the present invention are suitable for film applications as they form breathable films which are permeable to water vapor but not air or water. The polyurethane compositions are substantially metal-free, have low extractables, and excellent melt strength.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）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：



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： 92135938

※ 申請日期： 97.12.18

※IPC 分類： C08G 18/32

壹、發明名稱：(中文/英文)

具有低萃取性之無有機金屬之聚胺甲酸酯

ORGANOMETALLIC-FREE POLYURETHANES HAVING LOW EXTRACTABLES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID：

盧伯利索先進材料有限公司

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文) (簽章)

索柏恩 T. 當拉普/Thoburn T. Dunlap

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州 44141 克利伯蘭布瑞克史威爾路 9911 號

9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國

U.S.A.

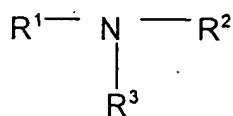
98年11月13日修(更)正本

第 92135938 號「具有低萃取性之無有機金屬之聚胺甲酸酯」專利案

(2009 年 11 月 13 日修正)

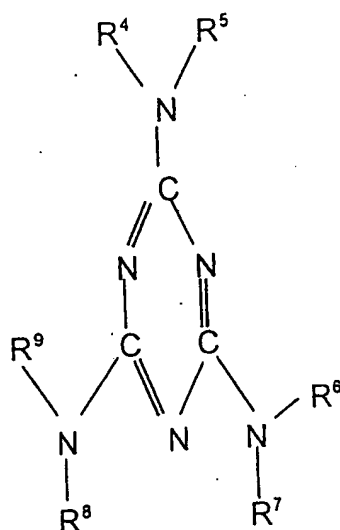
拾、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性聚胺甲酸酯聚合物，其包含下列反應產物：
 - a) 至少一種具有 2 至 15 個碳原子之多元醇；
 - b) 至少一種具有二官能基或多官能基的異氰酸酯類之聚異氰酸酯；
 - c) 至少一種具有總數 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或乙二醇之鏈增長劑；及
 - d) 至少一種具有至少二個氫基的以胺為基礎的化合物之多元醇胺觸媒。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.075 至 2 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該多元醇胺觸媒具有下式：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地代表具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；其中 R^3 代表氫、或具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；且其中至少該 R^1 、 R^2 及 R^3 共同包括至少二個氫基。

- 4.如申請專利範圍第 2 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該多元醇胺觸媒 a)具有下式：



- 其中該 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 各自獨立地代表具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；其中該 R^7 或該 R^8 或其組合可額外代表氫，其條件限制為該些除氫之外的 R 基共同具有至少二個羥基；或 b)為一當量重量在 100 及 5,000 之環氧烷的含多元醇之聚醯胺加成物。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該聚胺甲酸酯聚合物實質上無有機金屬觸媒。
- 6.如申請專利範圍第 3 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該多元醇胺為三乙醇胺、二乙醇胺、二異丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-異丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-異丁基二乙醇胺、N-油烯基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、N-烯丙基二乙醇胺、N-甲基二異丙醇胺、N-乙基二異丙醇胺、N-丙基二異丙醇胺、N-丁基二異丙醇胺、環己基二異丙醇胺、雙(2-

羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷、N,N'-雙(羥伸乙基)乙二胺、1-[N,N-雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇、1,4-雙(羥乙基)六氫吡咩、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]六氫吡咩或2,2-雙(羥甲基)-2,2',2''-氮基三乙醇，或其組合。

7.如申請專利範圍第6項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該多元醇胺觸媒為三乙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇或1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷，或其組合。

8.如申請專利範圍第4項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該多元醇胺為三羥甲基蜜胺、六羥甲基蜜胺或二羥甲基蜜胺，或其組合。

9.如申請專利範圍第2項之聚胺甲酸酯聚合物，其中至少一種鏈增長劑的羥基總數與至少一種多元醇的羥基總數之莫耳比率從0.1至3.0；且其中聚異氰酸酯官能基與至少一種多元醇及至少一種鏈增長劑之羥基總數之莫耳比率為從0.95至1.10。

10.如申請專利範圍第9項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該鏈增長劑為一種具有總共2至20個碳原子之有機二元醇或乙二醇，且其中該至少一種多元醇包括聚醚多元醇。

11.如申請專利範圍第10項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該鏈增長劑為烷烴二元醇、環脂二元醇或烷芳基二元醇；且其中該至少一種聚異氰酸酯為二異氰酸酯；其中該聚

胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.095 至 1.5 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。

12. 如申請專利範圍第 6 項之聚胺甲酸酯聚合物，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.085 至 1.75 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。

13. 一種可透氣的聚胺甲酸酯物品，其包含：

一包含下列之反應產物的聚胺甲酸酯聚合物：

- a) 至少一種具有 2 至 15 個碳原子之多元醇；
- b) 至少一種具有二官能基或多官能基的異氰酸酯類之聚異氰酸酯；
- c) 至少一種具有總數 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或乙二醇之鏈增長劑；及
- d) 至少一種多元醇胺觸媒。

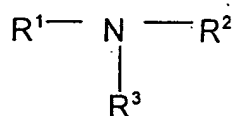
14. 如申請專利範圍第 13 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯物品為一在一基材上之塗層或一薄膜，其中該基材包括織物或非織物、天然或合成纖維或其組合。

15. 如申請專利範圍第 14 項之聚胺甲酸酯物品，其中該薄膜或該塗層之厚度從 0.5 密耳至 10 密耳，且其中該薄膜或塗層之水蒸氣穿透率大於每天 100 克/平方公尺。

16. 如申請專利範圍第 13 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.075 至 2.0 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、

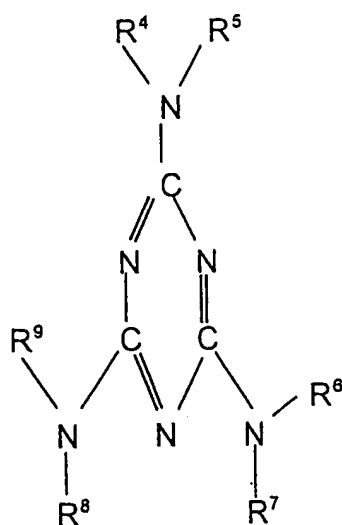
該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。

17.如申請專利範圍第 16 項之聚胺甲酸酯物品，其中該多元醇胺觸媒具有下式：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地代表具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；且其中 R^3 代表氫、或具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；且其中至少該 R^1 、 R^2 及 R^3 共同包括至少二個羟基。

18.如申請專利範圍第 16 項之聚胺甲酸酯物品，其中該多元醇胺觸媒 a)具有下式：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 各自獨立地代表具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；其中該 R^7 或該 R^8 或其組合可額外代表氫，其條件限制為該些除氫之外的 R 基共同具有至少二個羟基在上面；或 b)為一當量重量在 100 及 5,000 之環氧烷的含多元醇

之聚醯胺加成物。

19.如申請專利範圍第 13 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯聚合物實質上無有機金屬觸媒。

20.如申請專利範圍第 17 項之聚胺甲酸酯物品，其中該多元醇胺為三乙醇胺、二乙醇胺、二異丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-異丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-異丁基二乙醇胺、N-油烯基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、N-烯丙基二乙醇胺、N-甲基二異丙醇胺、N-乙基二異丙醇胺、N-丙基二異丙醇胺、N-丁基二異丙醇胺、環己基二異丙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷、N,N'-雙(羥基伸乙基)乙二胺、1-[N,N-雙(2-羥乙基)胺基]-2-丙醇、1,4-雙(羥乙基)六氫吡咩、1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]六氫吡咩或 2,2-雙(羥甲基)-2,2',2''-氮基三乙醇，或其組合。

21.如申請專利範圍第 20 項之聚胺甲酸酯物品，其中該多元醇胺觸媒為三乙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇、1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷或其組合。

22.如申請專利範圍第 18 項之聚胺甲酸酯物品，其中該多元醇胺為三羥甲基蜜胺、六羥甲基蜜胺或二羥甲基蜜胺，或其組合。

23.如申請專利範圍第 16 項之聚胺甲酸酯物品，其中至少一種鏈增長劑的羥基總數與至少一種多元醇的羥基總數

之莫耳比率為從 0.1 至 3.0；且其中聚異氰酸酯官能基與至少一種多元醇及至少一種鏈增長劑羥基總數之莫耳比率為從 0.95 至 1.10。

24.如申請專利範圍第 23 項之聚胺甲酸酯物品，其中該鏈增長劑為一種總共有 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或乙二醇，且其中該至少一種多元醇包括聚醚多元醇。

25.如申請專利範圍第 24 項之聚胺甲酸酯物品，其中該鏈增長劑為烷烴二元醇、環脂二元醇或烷基芳基二元醇；且其中該至少一種聚異氰酸酯為二異氰酸酯。

26.如申請專利範圍第 25 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.085 至 1.75 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。

27.如申請專利範圍第 24 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯物品為一在一基材上之塗層或一薄膜，其中該基材包括織物或非織物、天然或合成纖維，或其組合。

28.如申請專利範圍第 27 項之聚胺甲酸酯物品，其中該薄膜或該塗層之厚度為從 0.5 密耳至 10 密耳，且其中該薄膜或塗層之水蒸氣穿透率大於每天 200 克/平方公尺。

29.一種可透氣的聚胺甲酸酯物品，其包含由下列反應產物組成之聚胺甲酸酯聚合物：

- a)至少一種具有 2 至 15 個碳原子之多元醇；
- b)至少一種具有二官能基或多官能基的異氰酸酯類之聚異氰酸酯；
- c)至少一種具有總數 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或

乙二醇之鏈增長劑；及

d)至少一種三級胺觸媒，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該三級胺觸媒的氮成分含量從 0.06 至 2 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒之總莫耳數為準。

30.如申請專利範圍第 29 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯物品為一在一基材上之塗層或一薄膜，其中該基材包括織物或非織物、天然或合成纖維或其組合。

31.如申請專利範圍第 30 項之聚胺甲酸酯物品，其中該薄膜或該塗層之厚度為從 0.5 密耳至 10 密耳，其中該薄膜或塗層之水蒸氣穿透速率大於每天 100 克/平方公尺；且其中該三級胺為二吡二環辛烷、三〔十二烷基〕胺、三〔十六烷基〕胺或一種 N,N'-二甲基烷基胺，或其組合。

32.如申請專利範圍第 29 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯聚合物實質上無有機金屬觸媒。

33.如申請專利範圍第 32 項之聚胺甲酸酯物品，其中至少一種鏈增長劑的羥基總數與至少一種多元醇的羥基總數之莫耳比率為從 0.1 至 3.0；且其中聚異氰酸酯官能基與至少一種多元醇及至少一種鏈增長劑之羥基總數的莫耳比率從 0.95 至 1.10。

34.如申請專利範圍第 33 項之聚胺甲酸酯物品，其中該鏈增長劑為一總共具有 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或乙二醇，且其中該至少一種多元醇包括聚醚多元醇。

35.如申請專利範圍第 34 項之聚胺甲酸酯物品，其中該鏈

增長劑為烷烴二元醇、環脂二元醇或烷基芳基二元醇；

且其中該至少一種聚異氰酸酯為二異氰酸酯。

36.如申請專利範圍第 35 項之聚胺甲酸酯物品，其中該聚胺甲酸酯物品為一在一基材上之塗層或一薄膜，其中該基材包括織物或非織物、天然或合成纖維，或其組合。

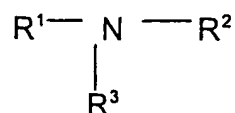
37.如申請專利範圍第 36 項之聚胺甲酸酯物品，其中該薄膜或該塗層之厚度從 0.5 密耳至 10 密耳，且其中該薄膜或塗層之水蒸氣穿透速率大於每天 200 克/平方公尺。

38.一種用來製備如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之方法，其步驟包括：

反應至少一種多元醇、至少一種聚異氰酸酯、至少一種鏈增長劑及至少一種多元醇胺觸媒。

39.如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.075 至 2 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。

40.如申請專利範圍第 39 項之方法，其中該多元醇胺觸媒具有下式：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地代表具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；且其中 R^3 代表氫、或具有從 1 至 20 個碳原子之直鏈或支鏈烷基、環烷基或烷芳基；且其中至少該 R^1 、 R^2 及 R^3 共同包含至少二個羟基。

41.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該多元醇胺觸媒為三乙醇胺、雙(2-羥乙基)胺基-2-丙醇、2-雙(2-羥乙基)胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇或 1,3-雙[三(羥甲基)甲基胺基]丙烷，或其組合。

42.如申請專利範圍第 41 項之方法，其中該鏈增長劑為一具有總共從 2 至 20 個碳原子的有機二元醇或乙二醇；且其中該至少一種多元醇包括聚醚多元醇；且其中該聚胺甲酸酯聚合物中來自該多元醇胺觸媒的氮成分含量從 0.085 至 1.75 莫耳%，其係以該多元醇、該聚異氰酸酯、該鏈增長劑及該觸媒的總莫耳數為準。