



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I486367 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：102117977 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 22 日
 (51) Int. Cl. : C08G18/40 (2006.01) C08G18/72 (2006.01)
 (30) 優先權：2012/05/30 日本 JP2012-122744
 (71) 申請人：日本曹達股份有限公司 (日本) NIPPON SODA CO., LTD. (JP)
 日本
 (72) 發明人：白井昭宏 SHIRAI, AKIHIRO (JP)；宮下康典 MIYASHITA, YASUNORI (JP)；君塚新一 KIMIZUKA, SHINICHI (JP)；中村光宏 NAKAMURA, MITSUHIRO (JP)
 (74) 代理人：閻啟泰；林景郁
 (56) 參考文獻：
 US 2004/0162385A1 WO 2010/064612A1
 審查人員：王宗偉
 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

聚胺甲酸酯

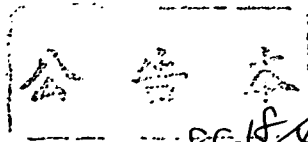
POLYURETHANE

(57) 摘要

本發明係使兩末端具有羥基之聚丁二烯與 ϵ -己內酯等內酯化合物進行反應，獲得以式(I)： $\text{HO-X}^1\text{-Y-X}^2\text{-OH}$ (X^1 及 X^2 各自獨立地表示聚酯成分，Y 表示聚丁二烯成分) 表示之聚合物多元醇，使該聚合物多元醇與不對稱二異氰酸酯進行反應而獲得胺甲酸酯預聚合物，且使該胺甲酸酯預聚合物與鏈伸長劑進行反應而獲得聚胺甲酸酯。

A polyurethane is obtained by reacting a chain extender with an urethane-prepolymer obtained by reacting an asymmetric diisocyanate with a polymerpolyol represented by formula (I): $\text{HO-X}^1\text{-Y-X}^2\text{-OH}$ (wherein X^1 and X^2 each independently represents a polyester component, and Y represents a polybutadiene component), the polymerpolyol being obtained by reacting a polybutadiene having hydroxyl groups at both ends thereof with a lactone compound such as ϵ -caprolactone.

發明摘要



※ 申請案號：

102117977

2003.01

※ 申請日：

102.5.22

※IPC 分類：

18/72

2005.01

【發明名稱】(中文/英文)

聚胺甲酸酯

POLYURETHANE

【中文】

本發明係使兩末端具有羥基之聚丁二烯與 ϵ -己內酯等內酯化合物進行反應，獲得以式 (I) : $\text{HO}-\text{X}^1-\text{Y}-\text{X}^2-\text{OH}$ (X^1 及 X^2 各自獨立地表示聚酯成分，Y 表示聚丁二烯成分) 表示之聚合物多元醇，使該聚合物多元醇與不對稱二異氰酸酯進行反應而獲得胺甲酸酯預聚合物，且使該胺甲酸酯預聚合物與鏈伸長劑進行反應而獲得聚胺甲酸酯。

【英文】

A polyurethane is obtained by reacting a chain extender with an urethane-prepolymer obtained by reacting an asymmetric diisocyanate with a polymerpolyol represented by formula (I) : $\text{HO}-\text{X}^1-\text{Y}-\text{X}^2-\text{OH}$ (wherein X^1 and X^2 each independently represents a polyester component, and Y represents a polybutadiene component), the polymerpolyol being obtained by reacting a polybutadiene having hydroxyl groups at both ends thereof with a lactone compound such as ϵ -caprolactone.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚胺甲酸酯

POLYURETHANE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚胺甲酸酯。更詳細而言，本發明係關於一種具有良好之機械物性及優異之耐水性的聚胺甲酸酯。

● 本申請案係基於 2012 年 5 月 30 日於日本提出申請之日本特願 2012-122744 號且主張其優先權，並且將其內容援用於本文中。

【先前技術】

● 【0002】 熱塑性聚胺甲酸酯（以下，有時記載為 TPU。）被製成各種彈性體成形品、合成皮革、人造皮革、接著劑、鞋底、彈性纖維等而用於各種領域中。TPU 係使多元醇、有機聚異氰酸酯及視需要之鏈伸長劑進行反應而製造（專利文獻 3、專利文獻 4 等）。藉由變更作為原料之多元醇及有機二異氰酸酯之種類，可獲得具有各種特性之 TPU。

● 【0003】 於專利文獻 1 中，揭示有使由二種嵌段（主鏈係由大致飽和之烴系聚合物構成的嵌段、與 ϵ -己內酯進行開環聚合所得的嵌段）構成之嵌段共聚物、與二苯基甲烷二異氰酸酯進行反應而獲得的透明硬化物片材。於專利文獻 2 中，揭示有使用聚丁二烯多元醇作為起始劑，使內酯類進行開環聚合而獲得的內酯聚合物。專利文獻 2 中記載該內酯聚合物可利用於熱塑性胺甲酸酯彈性體、熱固性胺甲酸酯彈性體、胺甲酸酯發泡體、接著劑、密封劑、塗料等中。

【0004】

[專利文獻 1]日本特開昭 55-152720 號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 60-23418 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2005-133030 號公報

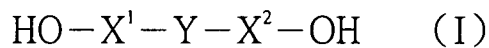
[專利文獻 4]日本特開 2011-46912 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明之課題在於提供一種具有良好之機械物性及優異之耐水性的聚胺甲酸酯。

【0006】 本發明係包含以下態樣。

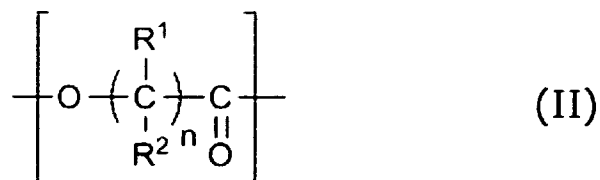
〈1〉一種聚胺甲酸酯，其係使式 (I) 表示之聚合物多元醇、不對稱二異氰酸酯、及鏈伸長劑進行反應而獲得者；



上述式 (I) 中， X^1 及 X^2 各自獨立地表示聚酯成分， Y 表示聚丁二烯成分。

【0007】 〈2〉如上述〈1〉項之聚胺甲酸酯，其中，聚酯成分係含有至少一個以式 (II) 表示之重複單元的成分；

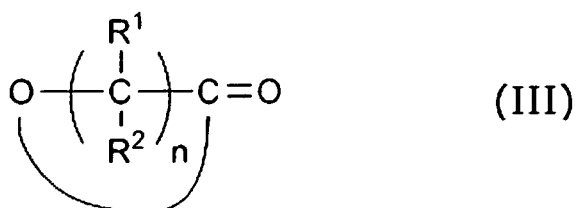
【0008】



【0009】 上述式 (II) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基， n 表示括號內之單元之重複數，且為 3~7 中之任一整數。

【0010】 〈3〉如上述〈1〉或〈2〉項之聚胺甲酸酯，其中，聚合物多元醇係藉由末端具有羥基之聚丁二烯、與以式(III)表示之內酯化合物之反應而獲得的聚合物；

【0011】



【0012】 上述式(III)中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基， n 表示括號內之單元之重複數，且為3~7中之任一整數。

【0013】 〈4〉如〈1〉項之聚胺甲酸酯，其中，聚丁二烯成分中1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率為55/45~95/5。

〈5〉如〈1〉~〈4〉項中任一項之聚胺甲酸酯，其中，鏈伸長劑為脂肪族二醇。

【0014】 本發明之聚胺甲酸酯具有良好之機械物性及優異之耐水性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

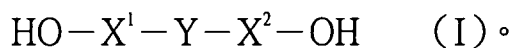
【0015】 本發明人等為解決上述課題而努力研究之結果發現，藉由使具有特定之嵌段結構的聚合物多元醇、不對稱二異氰酸酯、及鏈伸長劑進行反應，可獲得具有良好之機械物性及優異之耐水性的聚胺甲酸酯。本發明係基於該等知識見解進一步反復研究而完成者。

【0016】 本發明之聚胺甲酸酯係使聚合物多元醇、不對稱二異氰酸

酯、及鏈伸長劑進行反應而獲得者。

【0017】 (聚合物多元醇)

本發明中所使用之聚合物多元醇係以式 (I) 表示者；

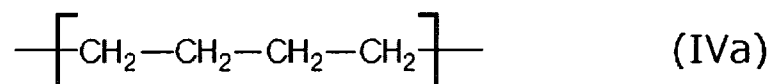


【0018】 式 (I) 中， X^1 及 X^2 表示聚酯成分，Y 表示聚丁二烯成分。

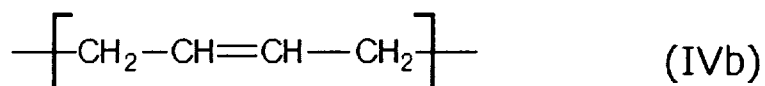
再者， X^1 及 X^2 可為相同結構之聚酯成分，亦可為不同結構之聚酯成分。

【0019】 聚丁二烯成分係來自丁二烯之重複單元連結而成之聚合物成分。作為來自丁二烯之重複單元，有以式 (IVa) 或 (IVb) 表示之重複單元 (以下，有時記載為 1,4-結構)、及式 (Va) 或 (Vb) 表示之重複單元 (以下，有時記載為 1,2-結構)。聚丁二烯成分較佳為包含 1,4-結構及 1,2-結構者。

【0020】

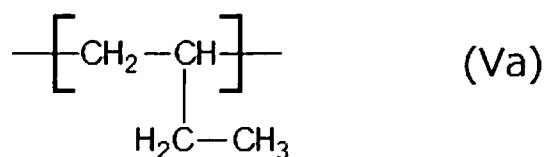


【0021】

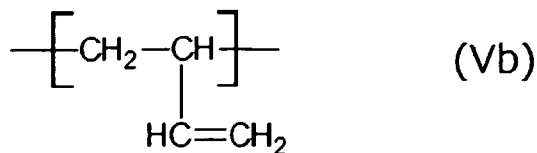


【0022】 式 (IVb) 中之雙鍵包含反式鍵結或順式鍵結。

【0023】



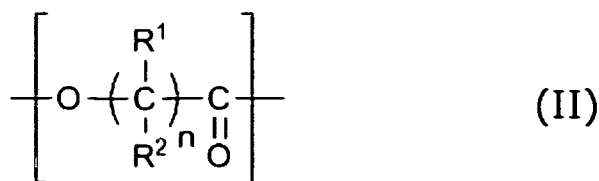
【0024】



【0025】 聚丁二烯成分中，1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率較佳為 55/45~95/5，更佳為 70/30~95/5。若 1,2-結構減少，則有聚胺甲酸酯著色之傾向。1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率例如可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 進行測定而算出。作為 1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率之調整方法，可利用公知之方法進行調整。例如，可藉由對使丁二烯聚合時所用之觸媒之種類或聚合輔助材料加以選擇，而控制 1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率。另外，聚丁二烯成分之數量平均分子量 (M_n) 較佳為 500~10000，更佳為 1000~7000。上述數量平均分子量 (M_n) 係以聚苯乙烯作為標準物質，利用凝膠滲透層析法 (GPC, gel permeation chromatograph) 而測定者。其測定條件如下：流動相 THF (四氫呋喃)、流動相流量 1 mL/min、管柱溫度 40°C、試樣注入量 40 μL ，試樣濃度 2 重量%。

【0026】 關於聚酯成分，只要為重複單元由酯鍵連結而成者則無特別限制。於本發明中，聚酯成分較佳為含有至少一個以式 (II) 表示之重複單元的成分。

【0027】



【0028】 式 (II) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基，較佳為表示氫原子。 n 表示括號內之單元之重複數，且為 3~7 中之任一整數，較

佳為 5。

【0029】 關於 R^1 及 R^2 之烷基，構成該烷基之碳原子數較佳為 1~6 個，更佳為 1~4 個，進一步更佳為 1~2 個。烷基可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、正己基等。該等之中，又以甲基或乙基為佳。

聚酯成分可為相同結構之重複單元連結而成者，亦可為不同結構之重複單元連結而成者。

【0030】 上述式 (I) 所示之聚合物多元醇中 X^2 之質量相對於 X^1 之質量的比較佳為 1/99~99/1。

另外，上述式 (I) 所示之聚合物多元醇中 Y 之質量相對於 X^1 與 X^2 之合計質量的比較佳為 0.1~10，更佳為 0.2~5，進一步更佳為 0.3~3.5。Y 之質量相對於 X^1 與 X^2 之合計質量的比例如可藉由變更末端具有羥基之聚丁二烯與內酯化合物於反應中之投入質量比而加以調整。另外，Y 之質量相對於 X^1 與 X^2 之合計質量的比例如可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 等進行測定而算出。

X^1 或 X^2 與 Y 之鍵結部分之結構並無特別限定，可於不損及本發明之效果的範圍內適宜選擇。

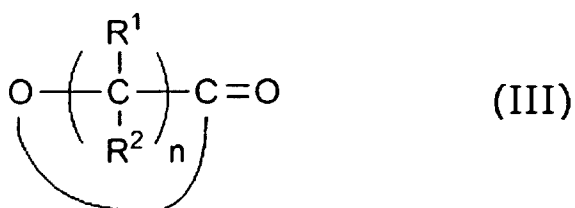
【0031】 上述式 (I) 所示之聚合物多元醇並不因其製造方法而受到特別限定。於本發明中，聚合物多元醇較佳為藉由使末端具有羥基之聚丁二烯與內酯化合物進行反應而製造。

【0032】 作為末端具有羥基之聚丁二烯，可使用市售品。例如可列舉：Nisso-PB-G-1000（日本曹達公司製造）、Nisso-PB-G-2000（日本曹達公司製造）、Nisso-PB-G-3000（日本曹達公司製造）、Nisso-PB

—GI—1000（日本曹達公司製造）、Nisso—PB—GI—2000（日本曹達公司製造）、Nisso—PB—GI—3000（日本曹達公司製造）、Poly bd R45HT（出光興產公司製造）等。該等可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0033】 上述內酯化合物可列舉： α —乙內酯等 3 員環內酯； β —丙內酯等 4 員環內酯； γ —丁內酯、 γ —十二內酯等 5 員環內酯； δ —戊內酯等 6 員環內酯； ϵ —己內酯等 7 員環內酯、 η —辛內酯等 9 員環內酯等。該等可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。該等中，較佳為以式（III）表示之化合物，更佳為 7 員環內酯，最佳為 ϵ —己內酯。

【0034】



【0035】 式（III）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基，較佳為表示氫原子。 n 表示括號內之單元之重複數，且為 3~7 中之任一整數，較佳為 5。

【0036】 末端具有羥基之聚丁二烯與內酯化合物之反應中可使用觸媒。

觸媒並無特別限定，例如可列舉：鈦酸四丁酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四乙酯等有機鈦系化合物；二丁基氧化錫、月桂酸二丁基錫、2-乙基己酸錫（II）、辛酸亞錫、單正丁基錫脂肪酸鹽等有機錫化合物；氯化亞錫、溴化亞錫、碘化亞錫等鹵化亞錫等。觸媒之使用量相對於上述聚丁二烯與內酯化合物之合計重量為 0.05 重量%~2 重量%。另外，觸媒之使用量相對於

反應原料中之羥基較佳為 0.01 莫耳%~2 莫耳%，更佳為 0.02 莫耳%~1.2 莫耳%。

【0037】 聚丁二烯與內酯化合物之反應可藉由使反應原料之溫度上升直至達到可將反應原料充分地攪拌之程度的黏度為止而進行，但較佳為避免上升至如反應原料揮發、或觸媒發生分解之溫度。反應時之具體溫度較佳為 50°C~200°C，更佳為 80°C~150°C。反應時間可根據反應規模、反應溫度、聚丁二烯及內酯化合物之種類或質量比、觸媒之種類或使用量等而適宜選擇。

【0038】 反應可以連續流通式進行，亦可以批次式進行。將末端具有羥基之聚丁二烯與內酯化合物投入至反應器中之方法並無特別限定。例如，可將該聚丁二烯與內酯化合物混合，然後將其總括地、連續地或斷續地添加至反應器中，亦可將該聚丁二烯與內酯化合物分別總括地、連續地或斷續地添加至反應器中。又，於使用多種內酯化合物之情形時，可將一種內酯化合物總括地添加至反應器中後，連續地或斷續地添加其他種類之內酯化合物。

【0039】 本發明中所使用之聚合物多元醇的羥值較佳為 20~350 mgKOH/g，更佳為 20~200 mgKOH/g。若羥值在上述範圍內，則可獲得機械強度與耐水性之平衡優異的聚胺甲酸酯。本發明中所使用之聚合物多元醇的數量平均分子量 (M_n) 為 1000~100000，較佳為 3000~30000，更佳為 5000~15000。另外，分子量分佈 (M_w/M_n) 較佳為 1.01~5，更佳為 1.1~2.2。再者，數量平均分子量 (M_n) 及重量平均分子量 (M_w) 係與上述同樣地以聚苯乙烯作為標準物質，利用凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定者。

【0040】 (不對稱二異氰酸酯)

本發明中所使用之不對稱二異氰酸酯係 1 分子中具有 2 個異氰酸基 (isocyanato group) 之有機化合物。不對稱二異氰酸酯中的 2 個異氰酸基由於因化合物不對稱所引起的立體及電子環境之差異，而對 OH 基顯示不同之反應性。藉由使用如此之不對稱二異氰酸酯，可獲得具有良好之機械物性及優異之耐水性的聚胺甲酸酯。

作為不對稱二異氰酸酯，可列舉 2,4-甲苯二異氰酸酯、萘-1,4-二異氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯等芳香族不對稱二異氰酸酯，1-異氰酸基甲基-3-異氰酸基-1,5,5-三甲基環己烷 (異佛酮二異氰酸酯)、1-甲基-2,4-二異氰酸基環己烷及上述芳香族二異氰酸酯之氫化物等脂環式不對稱二異氰酸酯，1,6-二異氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二異氰酸基-2,4,4-三甲基己烷及離胺酸二異氰酸酯等脂肪族不對稱二異氰酸酯等，特佳為使用 2,4-甲苯二異氰酸酯及/或異佛酮二異氰酸酯。該等可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。另外，本發明亦包含將不對稱二異氰酸酯與對稱二異氰酸酯組合使用之態樣。

【0041】 該等之中，就製造胺甲酸酯預聚合物後添加鏈伸長劑之後保持為可進行成型加工之流動性的時間 (可用時間、適用期) 為實用長度，操作性優異之觀點以及所獲得之聚胺甲酸酯的機械強度優異之觀點而言，較佳為芳香族不對稱二異氰酸酯、脂環式不對稱二異氰酸酯。

【0042】 反應時所使用之不對稱二異氰酸酯之量係設定為使 R 比 (R ratio) 之值較佳為 1~10，更佳為 2~5，進一步更佳為 2.1~3.8。再者，R 比係來自不對稱二異氰酸酯之異氰酸基之莫耳數相對於來自聚合物多元醇

之羥基之莫耳數的比。

【0043】 (鏈伸長劑)

本發明中所使用之鏈伸長劑主要為低分子多元醇或低分子多胺，較佳為低分子多元醇。

【0044】 低分子多元醇可列舉：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-己基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇及1,9-壬二醇等脂肪族二醇；雙(羥甲基)環己烷等脂環族二醇；伸萘二醇及雙(羥基乙氧基)苯等具有芳香環之二醇等。該等之中，就獲得機械強度、耐水性及操作性優異之聚胺甲酸酯之觀點而言，較佳為脂肪族二醇或脂環族二醇，更佳為脂肪族二醇，進一步更佳為碳原子數2~5之脂肪族二醇，特佳為丁二醇。

【0045】 作為低分子多胺，可列舉：2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、伸萘基二胺、4,4'-二苯基甲烷二胺等芳香族二胺；乙二胺、1,2-丙二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、1,3-戊二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺、2,2,4-或2,4,4-三甲基己二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺等脂肪族二胺；1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷、4,4'-二環己基甲烷二胺、亞異丙基環己基-4,4'

—二胺、1,4—二胺基環己烷、1,3—雙(胺基甲基)環己烷等脂環族二胺等。該等之中，較佳為乙二胺、丙二胺、1,3—戊二胺、或 2—甲基—1,5—戊二胺。

【0046】 反應時所使用之鏈伸長劑之量係設定為使 NCO 指數之值較佳為 0.2~10，更佳為 0.5~1.25，進一步更佳為 0.9~1.1。再者，NCO 指數係來自不對稱二異氰酸酯之異氰酸基之莫耳數相對於來自聚合物多元醇之羥基與來自鏈伸長劑之羥基之合計莫耳數的比。

【0047】 本發明之聚胺甲酸酯的製造方法並無特別限制，例如可利用預聚合物法 (prepolymer method) 或一次進料法 (one shot method) 而製造，較佳為利用預聚合物法進行製造。

預聚合物法係首先使聚合物多元醇與不對稱二異氰酸酯進行反應而獲得具有末端異氰酸基之胺甲酸酯預聚合物，然後使鏈伸長劑與該胺甲酸酯預聚合物反應而獲得聚胺甲酸酯之方法。一次進料法係將聚合物多元醇、不對稱二異氰酸酯及鏈伸長劑大致同時添加至反應器中進行反應，而獲得聚胺甲酸酯之方法。

【0048】 反應可藉由使反應原料之溫度上升直至達到可將反應原料充分地攪拌之程度的黏度為止而進行。反應時之具體溫度較佳為室溫~200℃，更佳為 50~100℃。若反應時之溫度過低，則有反應之進行緩慢，製造所需之時間延長的傾向。若反應時之溫度過高，則有產生副反應、或可用時間縮短，導致成型加工處理變得困難的傾向。

該反應可於無溶劑之條件下進行，亦可於溶劑中進行。作為溶劑，較佳為使用對反應為惰性者。溶劑可列舉甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基

乙基酮、二甲基甲醯胺、四氫呋喃等。

【0049】 聚胺甲酸酯之合成反應中可使用觸媒。觸媒例如可列舉：二甲基乙醇胺、三乙二胺、四甲基丙二胺、四甲基己二胺、二甲基環己胺等三級胺類，辛酸亞錫、辛酸鉀、二月桂酸二丁基錫等金屬觸媒等。觸媒之使用量係相對於聚合物多元醇、不對稱二異氰酸酯及鏈伸長劑之合計量較佳為 1~1000 ppm，更佳為 5~800 ppm。若觸媒之使用量過少，則反應變得緩慢，製造所需之時間延長。若觸媒之使用量過多，則有遽烈地發熱而反應難以控制，並且生成凝膠化物，或者獲得經著色之聚胺甲酸酯的情況。

【0050】 本發明之聚胺甲酸酯中，可於不損及本發明之效果的範圍內適宜地添加其他添加劑。作為其他添加劑，可列舉阻燃劑、防劣化劑、塑化劑等。

【0051】 以下，列舉具體例更詳細地說明本發明。再者，本發明當然並不限定於下述具體例，而可於符合本發明之主旨之範圍內適宜地施以變更而實施，且該等變更均包含於本發明之技術範圍內。

【0052】 (聚合物多元醇之製造)

合成例 1

於 1 L 之可分離式燒瓶中加入兩末端具有羥乙基之聚丁二烯 (NISSO-PB G-1000，日本曹達股份有限公司製造，1,2-結構/1,4-結構之莫耳比 = 90.4/9.6，數量平均分子量 (Mn) = 2500 (使用聚苯乙烯作為標準物質之 GPC 測定)，羥值 = 72.9 (KOHmg/g)) 300.5 g、及 ϵ -己內酯 (和光純藥工業股份有限公司製造) 211.8 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫 (II) (和光純藥工業股份有限公司製造) 1.8

g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 538.3 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 5331 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由傾析而除去上清液，將沈澱物添加於四氫呋喃 508.6 g 中溶解。利用蒸發器減壓蒸餾去除揮發成分，獲得聚合物多元醇 A。

● 【0053】 使用聚苯乙烯作為標準物質之 GPC 測定（測定條件：流動相 THF，流動相流量 1 mL/min，管柱溫度 40°C，試樣注入量 40 μL，試樣濃度 2 重量%）之結果如下，聚合物多元醇 A 之數量平均分子量（Mn）為 5900，重量平均分子量（Mw）為 7600，分子量分佈（Mw/Mn）為 1.30。測定聚合物多元醇 A 之 ¹H-NMR 圖譜。聚丁二烯成分/聚己內酯成分之質量比（Y / (X¹ + X²)) 為 67.4 / 32.6。

● 【0054】 合成例 2

於 1L 之可分離式燒瓶中加入兩末端具有羥乙基之聚丁二烯（NISSO-PB G-1000，日本曹達股份有限公司製造，1,2-結構/1,4-結構之莫耳比 = 90.4 / 9.6，數量平均分子量（Mn）= 2500（使用聚苯乙烯作為標準物質之 GPC 測定），羥值 = 72.9（KOHmg/g）200.0 g、及 ε-己內酯（和光純藥工業股份有限公司製造）282.7 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫（II）（和光純藥工業股份有限公司製造）1.2 g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 508.8 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 5244 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由傾析而除去上清液，將沈澱物添加於四氫呋喃 587.8 g 中溶解。利用蒸發器減壓蒸餾去

除揮發成分，獲得聚合物多元醇 B。

聚合物多元醇 B 之數量平均分子量(M_n)為 7600，重量平均分子量(M_w)為 9400，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.23，聚丁二烯成分／聚己內酯成分之質量比 ($Y/(X^1+X^2)$) 為 43.7/56.3。

【0055】 合成例 3

於 1 L 之可分離式燒瓶中加入兩末端具有羥乙基之聚丁二烯 (NISSO-PB G-1000，日本曹達股份有限公司製造，1,2-結構／1,4-結構之莫耳比 = 90.4/9.6，數量平均分子量 (M_n) = 2500 (使用聚苯乙烯作為標準物質之 GPC 測定)，羥值 = 72.9 (KOHmg/g) 100.1 g、及 ϵ -己內酯 (和光純藥工業股份有限公司製造) 281.7 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫 (II) (和光純藥工業股份有限公司製造) 0.6 g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 736.2 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 7095 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由過濾回收沈澱物且進行減壓乾燥，獲得聚合物多元醇 C。

聚合物多元醇 C 之數量平均分子量(M_n)為 9900，重量平均分子量(M_w)為 12200，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.23，聚丁二烯成分／聚己內酯成分之質量比 ($Y/(X^1+X^2)$) 為 25.0/75.0。

【0056】 合成例 4

於 1 L 之可分離式燒瓶中加入兩末端具有羥乙基之聚丁二烯 (NISSO-PB G-2000，日本曹達股份有限公司製造，1,2-結構／1,4-結構之莫耳比 = 90.5/9.5，數量平均分子量 (M_n) = 3600 (使用聚苯乙烯作為標準物質

之 GPC 測定)，羥值 = 52.6 (KOHmg/g) 250.0 g、及 ϵ -己內酯 250.1 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫 (II) 1.0 g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 515.2 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 5062 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由傾析而除去上清液，將沈澱物添加於四氫呋喃 515.6 g 中溶解。利用蒸發器減壓蒸餾去除揮發成分，獲得聚合物多元醇 D。

● 聚合物多元醇 D 之數量平均分子量(M_n)為 7400，重量平均分子量(M_w)為 9500，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.28，聚丁二烯成分/聚己內酯成分之質量比 ($Y/(X^1+X^2)$) 為 55.5/44.5。

【0057】 合成例 5

於 1 L 之可分離式燒瓶中加入兩末端具有羥乙基之聚丁二烯 (Poly bd R-45HT，出光興產股份有限公司製造，1,2-結構/1,4-結構之莫耳比 = 20/80，數量平均分子量 (M_n) = 2500 (使用聚苯乙烯作為標準物質之 GPC 測定)，羥值 = 44.9 (KOHmg/g) 250.0 g、己內酯 202.4 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫 (II) 0.9 g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 548.1 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 4979 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由傾析而除去上清液，將沈澱物添加於四氫呋喃 467.5 g 中溶解。利用蒸發器減壓蒸餾去除揮發成分，獲得聚合物多元醇 E。

● 聚合物多元醇 E 之數量平均分子量(M_n)為 9600，重量平均分子量(M_w)

為 14400，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.51，聚丁二烯成分／聚己內酯成分之質量比 ($Y/(X^1+X^2)$) 為 60.8／39.2。

【0058】 合成例 6

於 0.1 L 之茄形燒瓶中加入 NISSO-PB G-1000 10.0 g、及 δ -戊內酯 (東京化成工業股份有限公司製造) 14.1 g，加溫至 60°C，於氮環境下形成均勻溶液。向其中加入 2-乙基己酸錫 (II) 0.1 g 且升溫至 100°C，於 100°C 下攪拌 7 小時。然後，放置冷卻 12 小時。將其添加於四氫呋喃 37.2 g 中溶解。將所獲得之溶液滴加至經遽烈攪拌之甲醇 1222 g 中。滴加結束後，攪拌 2 小時，繼而靜置 12 小時。藉由傾析而除去上清液，將沈澱物添加於四氫呋喃 89.3 g 中溶解。利用蒸發器減壓蒸餾去除揮發成分，獲得聚合物多元醇 F。

聚合物多元醇 F 之數量平均分子量 (M_n) 為 7200，重量平均分子量 (M_w) 為 9800，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.36，聚丁二烯成分／聚戊內酯成分之質量比 ($Y/(X^1+X^2)$) 為 51.3／48.7。

【0059】 (聚胺甲酸酯之製造)

實施例 1

於 500 mL 之可分離式燒瓶中投入聚合物多元醇 A 125.1 g，將系統內減壓。然後，於溫度 100°C 下進行攪拌，將系統內之水分除去。繼而，向系統內導入氮而獲得常壓，將溫度降低至 80°C。向其中加入 2,4-甲苯二異氰酸酯 (Cosmonate T-100，三井化學股份有限公司製造，含有 98% 以上之 2,4-甲苯二異氰酸酯) 20.0 g (R 比 = 2.1)，於 80°C 下攪拌 1 小時。進行反應直至 NCO 含量變為理論值 ($=3.5\%$) $\pm 0.5\%$ 之範圍內為止，獲得胺甲酸酯

預聚合物 A。

再者，NCO 含量係以如下方式測定。於流入有乾空氣之具栓錐形燒瓶中，加入反應液約 3 g，向其中添加甲苯 20 ml 及二丁胺／甲苯溶液 20 ml，攪拌 15 分鐘。然後，添加 2-丙醇 100 ml 及數滴溴酚藍指示劑，以 0.5 M 鹽酸進行滴定，進行異氰酸基 (NCO) 之定量分析。

【0060】 於 80°C 下向胺甲酸酯預聚合物 A 142.1 g 中添加 1,4-丁二醇 4.9 g (NCO 指數 = 1.05)，一面攪拌一面於減壓狀態下進行 10 分鐘脫泡。向系統內導入氮而恢復至常壓。

將其立即以使厚度達到 2 mm 之方式流延於經實施離型劑處理之玻璃板上。再者，於玻璃板之邊緣設置 2 mm 厚之聚矽氧橡膠作為擋壁。使其於 100°C 下反應 2 小時、110°C 下反應 15 小時。將所獲得之片材自玻璃板上剝離，於 100°C 下進行 14 小時退火處理，獲得聚胺甲酸酯 A。聚胺甲酸酯 A 之外觀為淡黃色透明。

【0061】 實施例 2

除了代替聚合物多元醇 A 而使用聚合物多元醇 B 以外，以與實施例 1 相同之方法獲得聚胺甲酸酯 B。聚胺甲酸酯 B 之外觀為淡黃色透明。

【0062】 實施例 3

除了代替聚合物多元醇 A 而使用聚合物多元醇 C 以外，以與實施例 1 相同之方法獲得聚胺甲酸酯 C。聚胺甲酸酯 C 之外觀為淡黃色透明。

【0063】 實施例 4

除了代替聚合物多元醇 A 而使用聚合物多元醇 D 以外，以與實施例 1 相同之方法獲得聚胺甲酸酯 D。聚胺甲酸酯 D 之外觀為淡黃色透明。

【0064】 實施例 5

除了代替聚合物多元醇 A 而使用聚合物多元醇 E 以外，以與實施例 1 相同之方法獲得聚胺甲酸酯 E。聚胺甲酸酯 E 係著色為橙色。

【0065】 比較例 1

於 500 mL 之可分離式燒瓶中投入聚合物多元醇 B 126.8 g，將系統內減壓。然後，於溫度 100°C 下進行攪拌，將系統內之水分除去。繼而，向系統內導入氮而獲得常壓，將溫度降低至 80°C。向其中加入二苯基甲烷二異氰酸酯（Millionate MT，日本聚胺酯工業股份有限公司製造，含有 99% 以上之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯）20.4 g，於 80°C 下攪拌 1 小時。進行反應直至 NCO 含量變為理論值（=2.4%） \pm 0.5% 之範圍內為止，獲得胺甲酸酯預聚合物 F。

【0066】 於 80°C 下向胺甲酸酯預聚合物 F 144.9 g 中添加 1,4-丁二醇 1.9 g，結果急遽增黏，失去流動性。由於無可用時間，故而不為實用之 TPU。

【0067】 比較例 2

於 500 mL 之可分離式燒瓶中投入聚合物多元醇 B 47.5 g，將系統內減壓。然後，於溫度 100°C 下進行攪拌，將系統內之水分除去。繼而，向系統內導入氮而獲得常壓，將溫度降低至 60°C。向其中加入二苯基甲烷二異氰酸酯（Millionate MT，日本聚胺酯工業股份有限公司製造，含有 99% 以上之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯）7.7 g，於 80°C 下攪拌 1 小時。進行反應直至 NCO 含量變為理論值（=2.4%） \pm 0.5% 之範圍內為止，獲得胺甲酸酯預聚合物 G。

【0068】 於 50~60°C 下，向胺甲酸酯預聚合物 G 53.9 g 中添加 1,4-

丁二醇 1.1 g，一面攪拌一面於減壓狀態下進行 10 分鐘脫泡。向系統內導入氮而恢復至常壓。

將其立即以使厚度達到 2 mm 之方式流延於經實施離型劑處理之玻璃板上。再者，於玻璃板之邊緣設置 2 mm 厚之聚矽氧橡膠作為擋壁。使其於 100°C 下反應 2 小時、110°C 下反應 15 小時。將所獲得之片材自玻璃板上剝離，於 100°C 下進行 14 小時退火處理，獲得聚胺甲酸酯 G。聚胺甲酸酯 G 顯示非常脆之物性。

● 【0069】 實施例 6

於 500 mL 之可分離式燒瓶中投入聚合物多元醇 B 125.1 g，將系統內減壓。然後，於溫度 100°C 下進行攪拌，將系統內之水分除去。繼而，向系統內導入氮而獲得常壓，將溫度降低至 80°C。向其中加入異佛酮二異氰酸酯（商品名 VESTANET IPDI，EVONIK 公司製造）18.7 g（R 比=2.1），於 80°C 下攪拌 1 小時。進行反應直至 NCO 含量變為理論值（=2.6%）±0.5% 之範圍內為止，獲得胺甲酸酯預聚合物 H。

● 再者，NCO 含量係以如下方式測定。於流入有乾空氣之具栓錐形燒瓶中加入反應液約 3 g，向其中添加甲苯 20 ml 及二丁胺／甲苯溶液 20 ml，攪拌 15 分鐘。然後，添加 2-丙醇 100 ml 及數滴溴酚藍指示劑，以 0.5 M 鹽酸進行滴定，進行異氰酸基（NCO）之定量分析。

【0070】 於 80°C 下向胺甲酸酯預聚合物 H 139.7 g 中添加 1,4-丁二醇 3.6 g（NCO 指數=1.05），一面攪拌一面於減壓狀態下進行 10 分鐘脫泡。向系統內導入氮而恢復至常壓。

將其立即以使厚度達到 2 mm 之方式流延於經實施離型劑處理之玻璃

板上。再者，於玻璃板之邊緣設置 2 mm 厚之聚矽氧橡膠作為擋壁。使其於 100°C 下反應 2 小時、110°C 下反應 15 小時。將所獲得之片材自玻璃板上剝離，於 100°C 下進行 14 小時退火處理，獲得聚胺甲酸酯 H。聚胺甲酸酯 H 之外觀為淡黃色透明。

【0071】 比較例 3

於 500 mL 之可分離式燒瓶中投入聚合物多元醇 B 130.0 g，將系統內減壓。然後，於溫度 100°C 下進行攪拌，將系統內之水分除去。繼而，向系統內導入氮而獲得常壓，將溫度降低至 80°C。向其中加入間伸萘基二異氰酸酯（東京化成工業股份有限公司製造）14.9 g，於 80°C 下攪拌 1 小時。進行反應直至 NCO 含量變為理論值（=2.4%） \pm 0.5%之範圍內為止，獲得胺甲酸酯預聚合物 I。

【0072】 於 80°C 下向胺甲酸酯預聚合物 I 143.8 g 中添加 1,4-丁二醇 3.4 g，結果急遽增黏，失去流動性。由於無可用時間，故而不為實用之 TPU。

【0073】 （聚胺甲酸酯之評價）

對聚胺甲酸酯 A~E、G 及 H 分別進行以下之硬度試驗、拉伸試驗、及吸水性試驗。將結果示於表 1。

【0074】 〈硬度試驗〉

將 6 片 2 mm 厚之成形片材重疊，使用 A 型或 D 型硬度計依據 JIS K 7311 測定硬度。

【0075】 〈拉伸試驗〉

依據 JIS K 7312 製作 5 號啞鈴試片，使用試驗機（島津製作所股份有限公司製造，Autograph AGS-J（5 kN））測定 100%伸長時之模數（M100）、

200%伸長時之模數 (M200)、300%伸長時之模數 (M300)、拉伸強度 (TB，斷裂時之應力)、及斷裂伸長率 (EB)。

【0076】 〈吸水性試驗〉

製成 50 mm×50 mm×2 mm 厚之試片，測定試片之質量 W_0 。將其於 23°C 之水中浸漬 24 小時，撈出且拭除表面之水，再次測定試片之質量 W_1 。算出浸漬前後之增加質量 $W_1 - W_0$ 相對於浸漬前之質量 W_0 的比率 (吸水率)。

【0077】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 2	實施例 6
硬度 A	56	51	92	52	56	64	59
硬度 D	15	9	31	12	13	18	14
M100 (MPa)	1.4	1.0	4.1	1.0	1.3	2.0	1.3
M200 (MPa)	1.9	1.2	4.0	1.5	1.7	—	2.0
M300 (MPa)	2.6	1.3	4.3	1.8	2.0	—	3.3
TB (MPa)	7.3	10.9	14.9	7.9	2.2	2.6	6.7
EB (%)	435	877	706	595	215	111	>600
吸水率 (%)	0.44	0.69	0.35	0.35	0.35	0.59	0.7

【0078】 上述比較例 2 中所獲得之聚胺甲酸酯 G 如表 1 所示般，於上述拉伸試驗中呈現 111% 之斷裂伸長率，未能測定 M200 及 M300。

另一方面，實施例 1~6 中獲得之聚胺甲酸酯 A~E 及 H 具有良好之機械物性及低吸水率。

[產業上之可利用性]

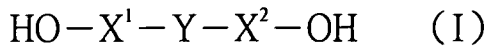
【0079】 本發明之聚胺甲酸酯具有良好之機械物性及優異之耐水性。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1.一種聚胺甲酸酯，其係使以下述式 (I) 表示之聚合物多元醇、不對稱二異氰酸酯、與鏈伸長劑進行反應而獲得者；



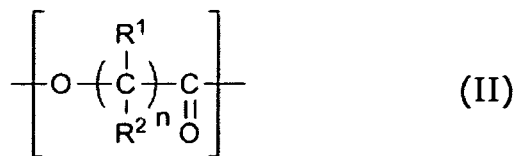
(式 (I) 中， X^1 及 X^2 各自獨立地表示聚酯成分， Y 表示聚丁二烯成分)

其中，該聚丁二烯成分中 1,2-結構/1,4-結構之莫耳比率為 55/45 ~95/5，

該不對稱二異氰酸酯為芳香族不對稱二異氰酸酯或脂環式不對稱二異氰酸酯，

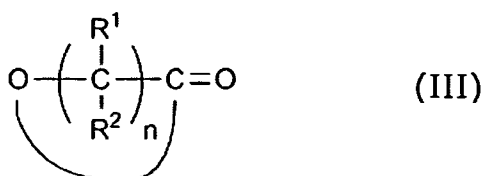
該鏈伸長劑為脂肪族二醇。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯，其中，該聚酯成分係含有至少一個以下述式 (II) 表示之重複單元的成分；



(式 (II) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基， n 表示括號內之單元之重複數，且為 3~7 中之任一整數)。

3.如申請專利範圍第 1 項之聚胺甲酸酯，其中，該聚合物多元醇係藉由末端具有羥基之聚丁二烯、與以下述式 (III) 表示之內酯化合物之反應而獲得的聚合物；



(式 (III) 中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或烷基， n 表示括號內

之單元之重複數，且為 3~7 中之任一整數)。