

申請日期： 92.2.21	IPC分類
申請案號： 92103584	(081) 08/10, 10/12

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	製造易於自塑模中釋離之軟質、低收縮的、熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法
	英文	A process for the preparation of soft, low-shrinkage, thermoplastic polyurethane elastomers which can be easily released from the mold
二、 發明人 (共6人)	姓名 (中文)	1. 白瑞爾 2. 賀伯特 3. 何沛
	姓名 (英文)	1. Wolfgang BRAUER 2. Herbert HEIDINGSFELD 3. Hans-Georg HOPPE
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國利佛可生城安斯丹路1號 2. 德國法蘭城凡哈斯衛街8號 3. 德國利支根市克蘭街31號
	住居所 (英文)	1. Am Eselsdamm 1, 51375 Leverkusen, Germany 2. Von-Hasewinkel-Weg 8, 50226 Frechen, Germany 3. Kurlandweg 31, 42799 Leichlingen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人 (中文)	1. 白羅夫 2. 羅勞斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Rolf Braun, 2. Dr. Klaus Reuter



I276643

申請日期：

IPC分類

申請案號：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共6人)	姓 名 (中文)	4. 伍索 5. 愛格林 6. 沃費格
	姓 名 (英文)	4. Hans-Georg WUSSOW 5. Eva Brigitte EGGELING 6. Wolfgang ROHRIG
	國 籍 (中英文)	4. 5. 6.
	住居所 (中 文)	4. 德國多斯朵夫市施費格街59號 5. 德國柯林城幕費街33號 6. 德國伯格思市愛爾費得路19號
	住居所 (英 文)	4. Schimmelpfennigstr. 59, 40597 Dusseldorf, Germany 5. Mulheimer Freiheit 33, 51063 Koln, Germany 6. Irlenfelder Weg 19, 51467 Bergisch Gladbach, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



92041(9RAYER).ptd

一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

德國 DE

2002/02/23

10207774.6

有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明（1）

技術領域

本發明涉及一種製造軟質低收縮率熱塑性聚胺基甲酸酯模塑組合物的方法，該組合物易於脫模，具有良好的低溫性能、良好的機械性能和 45 至 65 肖氏 A 硬度。

5 背景技術

長期以來已經公知熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體（TPU）。因為具有高品質的機械性能以及廉價的熱塑性加工性的公知優勢，所以 TPU 具有工業重要性。寬範圍的機械性能可以藉由使用各種化學組分來達到。關於 TPU
10 的綜述和其性能以及用途例如描述在 Kunststoffe 68（1978），819 中或在 Kautschuk，Gummi，Kunststoffe 35（1982），568 中。

TPU 藉由線性多元醇（通常聚酯多元醇或聚醚多元醇）、有機二異氰酸酯和短鏈二醇（鏈增長劑或擴鏈劑）
15 形成。另外可以加入催化劑以加速形成反應。為了調整性質，組成成分可以在較寬的莫耳比率內變化。已經證明多元醇與鏈增長劑/擴鏈劑的莫耳比 1:1 至 1:12 是適宜的。這通常獲得這樣的產物，其特徵在於硬度在 80 肖氏 A 至 75 肖氏 D 的範圍內。

20 TPU 的硬度主要通過硬鏈段（鏈增長劑/擴鏈劑+異氰酸酯）與軟鏈段（多元醇+異氰酸酯）之比來建立。如果硬鏈段的量降低超過所述 80 肖氏 A 硬度的限度，所得的產物發黏，固化差，在注塑加工中的脫膜性差，收縮嚴重。

五、發明說明(2)

這種 TPU 不能保證經濟可行的注塑循環次數和注塑組分的充足的尺寸精度。另外，在稍低於室溫下初始的軟鏈段結晶通常導致硬度顯著增加，在這些低溫下彈性性能下降，使得這種 TPU 在低溫下的使用價值降低。

- 5 EP-A 0 134 455 顯示通過使用由特定的鄰苯二甲酸酯和磷酸酯形成的增塑劑，得到具有 60 至 80 肖氏 A 硬度的 TPU。但是，這些增塑的 TPU 像所有增塑的塑料一樣存在缺點，這是由於使用了增塑劑，例如存在增塑劑在後硬化中滲出和氣味問題。當它們與硬質熱塑性塑料接觸時，出
10 現應力龜裂。

- EP-A 1 031 588 描述了在 76 至 84 肖氏 A 硬度範圍內的低收縮率的軟質聚胺基甲酸酯模塑組合物，其中使 68 肖氏 A 硬度的 TPU A 與 85 肖氏 A 硬度的 TPU B 混合。所用的較硬的 TPU B 藉由特定的預聚物程序製造，其中多
15 元醇與二異氰酸酯以 1:2.05 至 1:6.0 的 NCO:OH 莫耳比反應，使得該混合物的收縮率降低，達到良好的尺寸精度。該方法當然在低於 75 肖氏 A 硬度範圍內的很低肖氏 A 值下受到限制。

- 在 DE-A 199 39 112 中，前面製造的 30 至 80 肖氏 D
20 硬度的 TPU 在添加低分子量二元醇的情況下在擠出機的第一段降解，得到大的硬鏈段嵌段；然後在添加異氰酸酯、多元醇和催化劑的情況下在第二段製造新的軟質 TPU。這些 TPU 具有良好的機械值和較低的磨損性。所述製造方法很複雜，所以很難以受控的方式保持 TPU 性

裝訂線

DE-A 2 842 806 描述了在雙螺桿捏合機中在特定的剪下來條件下生產 TPU，其中一種或兩種單體料流被細分成至少兩部分。獲得了具有改進的低溫懸臂樑衝擊強度和改進的韌性的 TPU，即肖氏硬度高於 57 肖氏 D。

所以，本發明的目的是提供一種方法，通過該方法能製造在 45 至 65 肖氏 A 範圍內的很軟的 TPU，同時該 TPU 易於脫模，具有很低的收縮率，並另外在低溫下也具有高彈性。

發明內容

本發明提供一種製造可熱塑性加工的聚胺基甲酸酯彈

五、發明說明（4）

性體的方法，該彈性體易於脫模，具有 45 至 65 肖氏 A 硬度（根據 DIN 53505 偵測），拉伸強度大於 12MPa（根據 ISO 37 偵測），收縮率 $\leq 3.5\%$ （根據 DIN 16770 第 3 部分偵測），和在 -10°C 在拉伸下的 DMA 儲能 E 模量小於 5 20MPa（在實施例部分將更詳細地解釋 E 模量的偵測），所述方法包括任選地在催化劑存在下使下述組分：

A) 一種或多種羥基封端的線性多元醇，選自：

a) 數均分子量為 450 至 5000 的聚酯多元醇，其通過使至少兩種不同的多元醇的混合物與一種或多種具有最多 10 12 個碳原子的二羧酸反應獲得，

b) 具有在 450 至 5000 範圍內不同數均分子量的至少兩種聚酯多元醇的混合物，

c) 具有在 450 至 5000 範圍內不同數均分子量的至少兩種聚醚多元醇的混合物，

15 d) 數均分子量為 450 至 5000 且含有至少兩種不同氧化烯單元的聚醚多元醇，

e) 含有一種氧化烯單元且數均分子量為 450 至 1500 的聚醚多元醇，

與一種或多種有機二異氰酸酯按照 1.1:1 至 1.9:1、優選 20 選 1.1:1 至 1.7:1 的 NCO/OH 莫耳比反應，從而形成異氰酸酯封端的預聚物，

B) 使步驟 A) 中製造的預聚物優選與步驟 A) 中相同的有機二異氰酸酯混合，

C) 使步驟 B) 中獲得的混合物與一種或多種分子量

其中在 A)、B) 和 C) 中使用的各組分的 NCO:OH 莫耳比調節為 0.9:1 至 1.1:1，和其中多元醇的羥基與擴鏈劑的羥基之比是 0.3:1 至 2.0:1，特別優選 0.4:1 至 1.5:1。

5 發明詳述

可以使用的有機二異氰酸酯包括例如脂族、脂環族、芳脂族、雜環和芳族二異氰酸酯，例如描述在 Justus Liebigs Annalen der Chemie，562，75-136 頁中。

特別可以提及的二異氰酸酯例如包括：脂族二異氰酸酯，例如己二異氰酸酯；脂環族二異氰酸酯，例如異佛爾酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯和 1-甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯以及相應的異構體混合物，4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯以及相應的異構體混合物；芳族二異氰酸酯，例如 2,4-甲苯二異氰酸酯，2,4-甲苯二異氰酸酯與 2,6-甲苯二異氰酸酯的混合物，4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和 2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯，2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的混合物，聚胺基甲酸酯改性的液體 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或 2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯，4,4'-二異氰酸根合-1,2-二苯基乙烷和 1,5-萘二異氰酸酯。優選使用 1,6-己二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯，二苯基甲烷二異氰酸酯的異構體混合物

五、發明說明（6）

（其中 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的含量大於 96 重量 %），4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯以及 1,5-萘二異氰酸酯。所述二異氰酸酯可以單獨使用或以混合物形式使用。它們還可以與最多 15 莫耳%（相對於二異氰酸酯總量計算）的聚異氰酸酯一起使用，但聚異氰酸酯的最大添加量應使得形成仍然能熱塑性加工的產品。聚異氰酸酯的例子是三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯和聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯。

10 經基封端的線性多元醇用作多元醇。由於其製造，這些通常含有少量的非線性化合物。所以它們通常還稱作“基本上線性多元醇”。

合適的聚醚二元醇可以例如通過使在亞烷基中具有 2-4 個碳原子的一種或多種氧化烯與含有兩個鍵接形式的活潑氫原子的原料分子反應獲得。可以提及的氧化烯包括例如環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、表氯醇和 1,2-環氧丁烷和 2,3-環氧丁烷。優選使用環氧乙烷、環氧丙烷以及 1,2-環氧丙烷與環氧乙烷的混合物。氧化烯可以單獨使用，連續地交替使用，或作為混合物使用。可以使用的原料分子是例如水；胺基醇，例如 N-烷基二乙醇胺，例如 N-甲基二乙醇胺；二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。還可以任選地使用原料分子的混合物。合適的聚醚多元醇的例子進一步是含羥基的四氫呋喃的聚合產物。還可以使用基於雙官能聚醚計的 0 至 30 重量%的三官能聚醚，但其最大用量應使得形成仍然能熱塑性加工的

五、發明說明 (7)

產品。基本上線性聚醚二元醇的數均分子量 $\overline{M}_n$ 優選為 450 至 5000。

優選使用具有至少兩個不同氧化烯基團的聚醚，並可以例如通過使乙二醇和 1,3-丙二醇的混合物、乙二醇和丁二醇的混合物、1,3-丙二醇和丁二醇的混合物、丁二醇和 1,5-戊二醇的混合物、或丁二醇和新戊二醇的混合物反應獲得。這些聚醚的數均分子量優選為 450 至 5000。

另外，也可以使用具有在 450 至 5000 範圍內不同數均分子量的至少兩種聚醚二元醇的混合物。在混合物中不同數均分子量的聚醚可以使用不同的醇和/或當使用相同的醇時由鏈長獲得。

含有一種氧化烯單元且數均分子量 M_n 為 450-1500 的聚醚二元醇也是優選的。

合適的聚酯二元醇可以例如由具有 2-12 個碳原子、優選 4-6 個碳原子的二羧酸和多元醇製造。這些二羧酸例如包括：脂族二羧酸，例如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸，或芳族二羧酸，例如鄰苯二甲酸、間苯二甲酸和對苯二甲酸。二羧酸可以單獨使用，或作為混合物使用，例如以丁二酸、戊二酸和己二酸混合物的形式使用。為了製造聚酯二元醇，可以任選有利地代替二羧酸使用相應的二羧酸衍生物，例如在醇基中具有 1 至 4 個碳原子的羧酸二酯、羧酸酐或羧酸氯。多元醇的例子是具有 2 至 10 個、優選 2 至 6 個碳原子的二醇，包括例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二

五、發明說明（8）

醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇或二丙二醇。多元醇可以按照本身使用，或可以作為混合物使用，這取決於所需的性能。碳酸與所述二醇、特別是具有4-6個碳原子的那些例如1,4-丁二醇或1,6-己二醇形成的
5 酯， ω -羥基羧酸（例如 ω -羥基己酸）的縮合產物，或內酯（例如任選被取代的 ω -己內酯）的聚合產物也是合適的。優選使用的聚酯二元醇包括乙二醇聚己二酸酯、1,4-丁二醇聚己二酸酯、乙二醇-1,4-丁二醇聚己二酸酯，1,6-己二醇-新戊二醇聚己二酸酯、1,6-己二醇-1,4-丁二醇聚己
10 二酸酯和聚己內酯。

所用的聚酯二元醇的數均分子量 $\overline{M}_n$ 為450至5000。

優選使用可以從至少兩種不同的多元醇和一種或多種含有最多12個碳原子的二羧酸製造的聚酯，例如乙二醇-1,4-丁二醇聚己二酸酯、1,6-己二醇-新戊二醇聚己二酸酯
15 和1,6-己二醇-1,4-丁二醇聚己二酸酯。

還可以使用具有不同分子量的聚酯的混合物。在混合物中不同分子量的聚酯可以使用不同的多元醇和/或二羧酸和/或當使用相同的醇和二羧酸時通過鏈長來獲得。

用於本發明的鏈增長劑或擴鏈劑包括分子量為60至
20 400的二醇，任選地與少量二胺混合使用，優選具有2至14個碳原子的脂族二醇，例如乙二醇、1,6-己二醇、二甘醇、二丙二醇、乙二醇和特別是1,4-丁二醇。但是，也適宜的是對苯二甲酸與具有2至4個碳原子的二醇形成的二酯，例如對苯二甲酸雙乙二醇酯、或對苯二甲酸雙1,4-丁

五、發明說明(9)

二醇酯；氫醌的羥烷基醚，例如 1,4-二(β -羥乙基)-氫醌；
乙氧基化的雙酚，例如 1,4-二(β -羥乙基)-雙酚 A；(環)
脂族二胺，例如異佛爾酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-
丙二胺、N-甲基-丙-1,3-二胺、和 N,N'-二甲基乙二胺；和
5 芳族二胺，例如 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、3,5-二乙
基-2,4-甲苯二胺或 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺或伯單-、二-
、三-或四烷基取代的 4,4'-二胺基二苯基甲烷。乙二醇、
1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β -羥乙基)-氫醌或 1,4-二
(β -羥乙基)-雙酚 A 優選用作鏈增長劑/擴鏈劑。也可以使
10 用上述鏈增長劑/擴鏈劑的混合物。另外，可以加入較少
量的三醇。

也可以加入少量的傳統單官能化合物，例如作為鏈終
止劑或脫模助劑。可以提及的實例是醇類，例如辛醇和硬
脂醇，或胺類，例如丁基胺和硬脂基胺。

15 為了製造 TPU，增效助劑組分，任選地在催化劑存在
下，助劑物質和/或添加劑可以以這樣的量使用，即使得
NCO 基團與 NCO 反應性基團總和、特別是低分子量二醇/
三醇和多元醇的羥基之間的當量比是 0.9:1.0 至 1.1:1.0，
優選 0.95:1.0 至 1.10:1.0。

20 本發明合適的催化劑包括本領域公知的傳統叔胺，例
如三乙胺、二甲基環己胺、N-甲基嗎啉、N,N'-二甲基哌
嗪、2-(二甲基胺基乙氧基)-乙醇、二氮雜二環[2.2.2]-辛烷
等，和特別是有機金屬化合物，例如鈦酸酯，鐵化合物，
或錫化合物，例如二乙酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫或脂

五、發明說明 (10)

族羧酸的二烷基錫鹽，例如二乙酸二丁基錫或二月桂酸二丁基錫等。優選的催化劑是有機金屬化合物，特別是鈦酸酯以及鐵和錫化合物。在 TPU 中催化劑的總量通常是基於 100 重量%TPU 計的約 0 至約 5 重量%、優選 0 至 1 重量%。

除了 TPU 組分和催化劑之外，還可以加入助劑和/或添加劑。可以提及的一些實例包括潤滑劑，例如脂肪酸酯、其金屬皂、脂肪酸醯胺、脂肪酸酯-醯胺和矽氧烷化合物，防黏連劑，抑制劑，耐水解、光、熱和脫色穩定劑，阻燃劑，染料，顏料，無機和/或有機填料和增強劑。增強劑特別是纖維增強物質，例如無機纖維，其通過現有技術製造，並可以與膠料一起加入。其它關於所述助劑和添加劑的細節描述在技術文獻中，例如 J.H.Saunders 和 K.C.Frisch 的“High Polymers”，第 XVI 卷，Polyurethane，第 1 和 2 部分，Verlag Interscience Publishers 1962 和 1964，R.Gächter 和 H.Müller 的 the Taschenbuch für Kunststoff-Additive (Hanse Verlag Munich 1990) 或 DE-A 29 01 774。

其它了轉載入 TPU 中的添加劑包括熱塑性塑料，例如聚碳酸酯和丙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯三元共聚物，特別是 ABS。也可以使用其它彈性體，例如橡膠、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物和其它 TPU。也適宜轉載入從商業可獲得的增塑劑，例如磷酸酯、鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、癸二酸酯和烷基磺酸酯。

五、發明說明 (11)

通過調節多元醇與鏈增長劑/擴鏈劑之間的莫耳比，將本發明的 TPU 調節到 45 至 65 的肖氏 A 硬度。

藉由下述步驟製造 TPU。

為了形成步驟 A) 的異氰酸酯封端的預聚物，選擇所
5 用的反應組分的相對量，使得在步驟 A) 中二異氰酸酯與多元醇的 NCO/OH 之比是 1.1:1 至 1.9:1、優選 1.1:1 至 1.7:1。

充分混合各組分，步驟 A) 的預聚物反應優選達到基本上完全的轉化率（基於多元醇組分）。

10 然後，在步驟 B) 中，加入額外量的二異氰酸酯，優選與步驟 A) 所用相同的二異氰酸酯。

然後，在步驟 C) 中充分混合鏈增長劑/擴鏈劑，使反應完全。

本發明的 TPU 可以不連續或連續地製造。為此已知
15 最好的工業製造方法是帶式法（如例如 GB-A 1 057 018 所述，將其公開內容轉載入本文作為參考）和擠出機法（如 DE-A 1 964 834、DE-A 2 059 570 和 US-A 5 795 948 所述，將其公開內容轉載入本文作為參考）。

公知的混合裝置，優選用高剪下來能量操作的那些，
20 適用於製造 TPU。用於連續製造的可以提及的實例是共捏合機，優選擠出機，例如雙螺桿擠出機，和 Buss 捏合機。

TPU 可以例如在雙螺桿擠出機上製造，其中在擠出機的第一段中製造預聚物，然後加入二異氰酸酯，在第二段

五、發明說明（12）

中進行鏈增長/擴鏈。二異氰酸酯與鏈增長劑/擴鏈劑的添加可以在擠出機的相同計量口中平行進行，或優選在兩個不同的開口中連續進行，但是根據本發明，鏈增長劑/擴鏈劑的計量添加應該在計量加入其餘二異氰酸酯（即，第5 二部分二異氰酸酯）之前進行。

但是，預聚物也可以在擠出機之外在不同的在先預聚物反應器中、在釜中不連續地或在管中用靜態混合器或攪拌管（管式混合器）中連續地製造。

但是在分開的預聚物反應器中製造的預聚物也可以通
10 過第一混合裝置例如靜態混合器與二異氰酸酯混合，並藉由第二混合裝置例如混合頭與鏈增長劑/擴鏈劑反應。然後將該反應混合物連續地加到載體上，例如傳輸帶，與公知的帶式法相似，在那裏使該反應混合物反應直至該材料固化形成 TPU，任選地對帶進行加熱。

15 通過本發明方法製造的 TPU 很軟（45 至 65 肖氏 A）並具有良好的機械性能。在注塑加工期間，各組分十分迅速地固化，所以易於脫模。由於收縮率低，所以注塑的元件具有高的尺寸精度，並且熱穩定性很好。

20 通過本發明方法製造的 TPU 即使在低溫下也仍然具有很好的彈性性能（即，沒有軟鏈段結晶），這由其在動態機械分析在-10°C下的低模量水準（DMA：拉伸下的彈性模量）表現出來。

通過本發明方法製造的 TPU 用於製造軟質的柔性注塑元件，例如鞋跟、夾具帽、密封製件和防塵帽。在與其

五、發明說明（13）

它熱塑性塑料的組合中，得到具有滿意的操作性能的產品（硬-軟組合）。

也可以由其製造擠出製品，例如型材和軟管。

下面通過以下實施例更詳細地敘述本發明。

- 5 通過以下實施例更詳細地敘述本發明，但不限於此，除非另有敘述，其中所有的份數和百分率是按重量計。

實施例

在 TPU 的製造中使用以下組分，各組分的相對量和所得 TPU 的性能列在表 1 和 2 中。

10 TPU 的製造：

步驟 A）：

- 根據表 1，在反應器中在攪拌下將相應的多元醇（190℃下）和合適的第一部分（即，部分 1）4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（MDI）加熱到 60℃，達到基於多元醇計大於
15 90 莫耳%的轉化率。

在實施例 1 和 2 中，反應用 3ppm（基於多元醇計）Tyzor AA 95（從 Dupont 得到）催化，和在實施例 7 中，反應用 15 ppm Tyzor AA 95 催化。

步驟 B）：

- 20 將第二部分 MDI（即，部分 2）加入到步驟 A）得到的攪拌的反應混合物中。

步驟 C）：

然後使丁-1,4-二醇充分混合到步驟 B）得到的混合物中，約 15 秒後，將反應混合物倒在塗覆的金屬片上，在

五、發明說明（14）

120°C 下後調濕 30 分鐘。

表 1：用於形成 TPU 的組分和相對量

實施例	多元醇	多元醇的量 [莫耳]	部分 1 MDI [莫耳]	部分 2 MDI [莫耳]	1,4-丁二醇的量 [莫耳]
1*	2	1	1.90	0	0.90
2	2	1	1.25	0.65	0.90
3	1	1	1.20	0.20	0.40
4	3	1	1.25	0.65	0.90
5*	4	1	1.50	0.40	0.90
6	1 和 4	0.5+0.5	1.20	0.20	0.40
7	5	1	1.25	1.15	1.40
8*	6	1	1.50	0.50	1.00

* 比較例，不在本發明範圍內

5 多元醇 1=聚四亞甲基醚乙二醇，分子量為 1000（從 Dupont 獲得）

多元醇 2=己二醇-新戊二醇己二酸酯，分子量為 2000（從 Bayer 獲得）

10 多元醇 3=丁二醇-乙二醇己二酸酯，分子量為 2000（從 Bayer 獲得）

多元醇 4=聚四亞甲基醚二醇，分子量為 2000（從 Dupont 獲得）

多元醇 5=聚醚 L 5050（從 Bayer 獲得，聚乙二醇-丙二醇，分子量為 2000）

15 多元醇 6=Desmophen® PE 225B（從 Bayer 獲得，丁二醇

五、發明說明 (15)

己二酸酯，分子量為 2200)

從步驟 C) 得到的鑄延片材(cast sheet)經過切割和造粒。粒料在注塑機 D60 (32-螺桿，來自 Mannesmann) 中
5 熔化，並成型為棒 (模塑溫度：40°C；棒的尺寸：80×10×4 毫米) 或片材 (模塑溫度：40°C；尺寸：125×50×2 毫米)。

偵測：

對於 TPU 硬度的偵測根據 DIN 53505 進行，拉伸實驗根據 ISO 37 進行。對收縮率的偵測相似地根據 DIN
10 16770 (第 3 部分) 進行，收縮率對於評價注塑加工是重要的。

注塑件在調濕 (80°C/15 小時) 後的相對長度收縮率由相對於模具長度的%表示。

15 動態機械分析 (DMA：在拉伸狀態下的儲能 E 模量)

從注塑片材中取出長方形樣品 (30 毫米×10 毫米×2 毫米)。這些實驗片材定期地在恆定預載荷下模擬很小的變形，任選地根據儲能模量，作用在夾子上的力作為溫度
20 和模擬頻率的函數來偵測。額外施加的預載荷用於保持樣品在負變形幅度期間仍然處於充分拉伸狀態。DMA 偵測用 Seiko DMS 210 型 (來自 Seiko) 在 1Hz 下進行，溫度為 -150°C 至 200°C，加熱速率為 2°C/分鐘。

為了表徵本發明樣品在低溫下的性能，於 -10°C 和

五、發明說明（16）

+20°C 在拉伸下偵測儲能 E 模量，以便於比較和敘述。

為了表徵熱穩定性，當降低到 2Mpa 以下時，即不再保持注塑元件的穩定形式，指示溫度 T。該溫度值越高，TPU 就越穩定。

- 5 在注塑加工中的固化性能由對直接脫模（0 秒後）和脫模後 60 秒時標準偵測樣品的硬度偵測表徵。這兩個初始值越高，TPU 固化越快，脫模越早。

表 2：結果

實施例	1*	2	3	4	5*	6	7	8*
即時硬度 肖氏 A	60	62	64	61	64	59	60	85
4 周後的硬度 肖氏 A	60	62	65	61	66	59	60	95
板的收縮率 %	7.1	2.6	3	1.8	0.7	2.6	1.3	10.3
注塑：								
0 秒後的硬度 肖氏 A	32	34	37	37	29	28	26	38
60 秒後的硬度 肖氏 A	35	37	43	39	45	30	28	43
DMA 偵測：								
E 模量 (-10°C) MPa	9	10	9	12	75	16	9	280
E 模量 (20°C) MPa	6	6	7	7	9	6	6	107
T (2MPa) °C	96	106	113	105	128	113	129	129
拉伸強度 MPa	18	17	32	20	32	23	13	44
斷裂伸長率 %	765	850	739	813	759	751	880	620

- 10 * 對比例，不在本發明範圍內

即使不添加增塑劑，也通過本發明的多步法以簡單的方式直接得到很軟的 TPU。

這些 TPU 具有很好的機械性能，可以加工，並且由

五、發明說明（17）

於固化速度快，所以易於脫模。對於具有低硬度的 TPU 而言，注塑元件具有很低的收縮率。

- 5 -10°C 下 DMA 的 E 模量值在與 +20°C 下 DMA 的 E 模量值相同的範圍內，即該產品即使在低溫下仍然具有良好的低溫性能。不會出現後硬化（4 星期）。在高溫下，本發明的 TPU 的熱穩定性很好。

當使用己二酸丁二醇酯作為聚酯時，盡管具有同樣低的計算硬度，但沒有達到所需的軟度範圍（對比例 8），這是由於軟鏈段結晶之故。

- 10 盡管上面已為了敘述目的詳細描述了本發明，但是應該理解的是，這些細節僅僅是為了敘述目的，在不偏離本發明的由申請專利範圍限定的精神和範圍的情況下，本領域技術人員可以對其進行變化。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

製造易於自塑模中釋離之軟質、低收縮的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法

本發明涉及一種製造易於脫模的模塑組合物的方法。這些模塑組合物含有硬度為 45 至 65 肖氏 A 的熱塑性聚胺基甲酸酯，具有良好的機械性能、低收縮率和良好的低溫性能。

英文發明摘要（發明之名稱：

A PROCESS FOR THE PREPARATION OF SOFT, LOW-SHRINKAGE, THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS WHICH CAN BE EASILY RELEASED FROM THE MOLD

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention relates to a process for the production of molding compositions, which can easily be released from the mold. These molding compositions comprise thermoplastic polyurethanes with a hardness of 45 to 65 Shore A, with good mechanical properties, with low shrinkage and good low temperature properties.

六、申請專利範圍

1.一種製造可熱塑性加工的聚胺基甲酸酯彈性體的方法，該聚胺基甲酸酯彈性體易於脫模，具有根據 DIN 53 505 偵測的 45 至 65 肖氏 A 硬度，根據 ISO 37 偵測的拉伸強度大於 12MPa，根據 DIN 16770 第 3 部分偵測的收縮率 $\leq 3.5\%$ ，和在 -10°C 在拉伸下的 DMA 儲能 E 模量小於 20MPa，所述方法包括任選地在催化劑存在下使下述組分：

A) 一種或多種羥基封端的線性多元醇，選自：

- a) 數均分子量為 450 至 5000 的聚酯多元醇，其藉由使至少兩種不同的多元醇的混合物與一種或多種具有最多 12 個碳原子的二羧酸反應獲得，
- b) 具有在 450 至 5000 範圍內不同數均分子量的至少兩種聚酯多元醇的混合物，
- c) 具有在 450 至 5000 範圍內不同數均分子量的至少兩種聚醚多元醇的混合物，
- d) 數均分子量為 450 至 5000 且含有至少兩種不同氧化烯單元的聚醚多元醇，
- e) 含有一種氧化烯單元且數均分子量為 450 至 1500 的聚醚多元醇，

與一種或多種有機二異氰酸酯按照 1.1:1 至 1.9:1、優選 1.1:1 至 1.7:1 的 NCO/OH 莫耳比反應，從而形成異氰酸酯封端的預聚物，

B) 使步驟 A) 中製造的預聚物和有機二異氰酸酯混合，

六、申請專利範圍

- C) 使步驟 B) 中獲得的混合物與一種或多種分子量為 60 至 400 的二醇擴鏈劑反應，
- 其中在 A)、B) 和 C) 中使用的各組分的 NCO:OH 莫耳比調節為 0.9:1 至 1.1:1，和其中多元醇的羥基與擴鏈劑的羥基之比是 0.3:1 至 2.0:1，特別優選 0.4:1 至 1.5:1。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的製造可熱塑性加工的聚胺基甲酸酯彈性體的方法，其中所述有機二異氰酸酯選自 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-己二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯及其混合物。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的製造可熱塑性加工的聚胺基甲酸酯彈性體的方法，其中所述二元醇擴鏈劑選自乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β -羥乙基)-氫醌和 1,4-二(β -羥乙基)-雙酚 A。

(一)、本案指定代表圖爲：第 壹 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

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