

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：93101687

※申請日期：93-01-27

※IPC分類：C08G 18/66
A63B37/12

一、發明名稱：(中文/英文)

熱可塑性聚氨酯及其使用

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 大日精化工業股份有限公司

DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.

2. 浮間合成股份有限公司

UKIMA CHEMICALS & COLOR MFG. CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 高橋 靖 / TAKAHASHI Osamu

2. 市原 操 / ICHIHARA Misao

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6

7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo
103-8383 Japan

2. 日本國東京都中央區日本橋馬苦羅町1-7-6

7-6, Nihonbashi Bakuro-cho 1-chome, Chuo-ku, Tokyo
103-8383 Japan

國籍：(中文/英文) 日本/Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 小城 義尚 / KOSHIRO Yoshitaka

2. 中村 進 / NAKAMURA Susumu

3. 佐藤 泰之 / SATO Yasuyuki

4. 高橋 伸 / TAKAHASHI Shin

國 籍：(中文/英文) 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本/2003 年 1 月 27 日/特願 2003-017254

2. 日本/2003 年 1 月 27 日/特願 2003-017255

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

1. 小城 義尚 / KOSHIRO Yoshitaka

2. 中村 進 / NAKAMURA Susumu

3. 佐藤 泰之 / SATO Yasuyuki

4. 高橋 伸 / TAKAHASHI Shin

國 籍：(中文/英文) 日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本/2003 年 1 月 27 日/特願 2003-017254

2. 日本/2003 年 1 月 27 日/特願 2003-017255

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係以研發一種專用於高爾夫球表面之材質，擁有高度反彈性並對於溫度的變化不會產生太大反彈的熱可塑性聚氨酯〈以下簡稱聚氨酯〉以及其製造原料之說明。

【先前技術】

聚氨酯擁有高強度、耐磨性及耐彎曲性等優點，因此常使用在耐壓管、襯墊、輸送帶或鞋墊等之上。然而，在高爾夫球這領域，由於考慮到高爾夫球之旋轉、飛行性能以及打擊時的觸感、耐久性、大量生產性等方面，近幾年也漸採用聚氨酯作為多層高爾夫球〈以下簡稱高爾夫球〉之表面材質。(參照特開平 6—182002 號公報、特開平 9—271538 號公報、特開平 11—178949 號公報以及特開平 11—253580 號公報)。但，以往用於高爾夫球表面的聚氨酯其彈性不大且對於溫度變化的反彈又大，尤其是當外在溫度變低時其反彈性會明顯地變弱，解決這些缺點便是此次發明的重點課題。

因此，改良上述聚氨酯以往所具有的缺點，提供專用於高爾夫球表面材質的改良性聚氨酯為本次發明的目的。

【發明內容】

本案發明學者們為了達到上述的目標，在經過種種研究討論之後得知，採用由高分子量之醇類及低分子量之 1,4-聯(羥基乙氧)苯(以下簡稱 BHEB)或再加上 1,3-丙烷醇所製成的聚氨基酯的聚氨基酯擁有很強的反彈力並於低溫環境下其彈性反應變化較低，也就是說，此種新發明的聚氨基酯具有在遇到外在溫度的變化時其反彈性之變化變得不顯著了，因而達成了此次發明之目標。

以上說述之發明目標我們以下面所述之方法達成。本發明之聚氨基酯是由高分子量醇類組成的成分 A、由 BHEB 或 1,3 丙二醇中至少擇一之低分子量醇類組成的成分 B 以及由聚異氰酸酯所組成的成分 C 這三種成分以尿烷呈線狀結合起來的，而本次的發明所製造的聚氨基酯有一項特徵，那就是上述成分 B 的用量佔聚氨基酯的 1~30 的質量%。

而本發明中如再加入 BHEB 及 1,3 丙二醇以外的低分子量醇類組成的成分 D 或是成分 A 中能再加入含有聚硅氧烷醇或變性聚硅氧烷醇之成份 E 的話更為理想。

再者，本發明中，高分子量醇類是由聚四甲基乙醚(以下簡稱 PTMG)、聚丁烯己二酸酯醇、聚碳酸酯醇及聚硅氧烷醇中選出至少一種之平均 600~4,000 分子量的成分，低分子量醇類則選擇 BHEB，聚異氰酸酯則是由 4,4-二苯甲烷二異化氰(以下簡稱 MDI)所構成。這些成分的採用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 10~120 質量部、聚異氰酸酯 20~170 質量部之時，

依此比例構成的聚氨酯適用於各種成品之上。

再者，本發明中，高分子量醇類之平均分子量為 1,000~2,000PTMG，低分子量醇類為 BHEB，聚異氰酸酯為 MDI；這些成分的使用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 11~42 質量部、聚異氰酸酯 39~76 質量部之時，以此比例構成的聚氨酯適用於包括高爾夫球表面材質等各類的成品。

又，本發明中，如果高分子量醇類為平均分子量 800~1,200 之 PTMG，低分子量醇類為 BHEB，聚異氰酸酯為 MDI；這些成分的使用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 20~30 質量部、聚異氰酸酯 50~60 質量部時，以此比例構成的聚氨酯則特別適用於高爾夫球之表面材質。

再者，上述本發明之聚氨酯於 23°C，反彈率 50~90%時以及於 0°C 時的反彈率為 23°C 的 0.6 倍以上的狀態時，特別適用於高爾夫球表面材質。

又，於本發明中，也提供將本發明之聚氨酯作為聚合成分之一的成形用組成物。上述之本發明的聚氨酯以及成形用組合物可以當作各種成形用樹脂來使用，且特別適用於高爾夫球之之表層。

【實施方式】

次者，為了使成果達到最理想，我們將舉出最優異之形態來更詳細地解說本發明。本發明的聚氨酯適用於各種的用途，但因

其中又特別適用於高爾夫球表面材質的關係，所以我們將以高爾夫的表面材質為其適用用途的代表，詳細說明於下。

本發明係關於一種聚氨酯，用於由核心與外表層構成之高爾夫球的表面材質；此種聚氨酯的特徵為聚氨酯合成原料之低分子量醇類是以 BHEB 或是 1,3 丙二醇之合成的。

高爾夫球是由具有反彈性能佳的順式 1,4-聚丁二烯架橋物所構成之核心上再覆蓋由聚氨酯等材料製成之表層所構成。種類上有由核心及一層表面層所構成的雙層高爾夫球及在其上再加上一層表層，擁有兩層表層的三層高爾夫球。本發明之聚氨酯如上所述，非常適用於高爾夫球的表面材質。

聚氨酯通常是經由高分子量醇類與聚異氰酸酯融合作用所產生。但本發明之聚氨酯則是以除了高分子量醇類之外，也使用 BHEB 或者是 1,3 丙二醇，視需要加入 1,4 丁二醇等其他低分子量之醇類，再與聚異氰酸酯融合作用所產生。BHEB 及 1,3 丙二醇中，BHEB 是特別理想的低分子量醇類。

上述本發明之聚氨酯，我們可以用 $\{-(A-C-B-C-B)-\}$ 此種反覆結合單位的式子來表現。這裡所指的 A 是表示由高分子量醇類所組成之成分，B 則為由 BHEB 或者是 1,3 丙二醇所組成之成分，C 代表由聚異氰酸酯所組成之成分；各成分再經由尿烷結合而成。本發明中，上述成分 B 的用量為成品聚氨酯的 1~30 質量%。又，上述的式子只是一個舉例，會依製造聚氨酯時所使用的原料

種類及用量所改變。

本發明之由成分 A 所構成的高分子量醇類可以使用以往大家都熟知的製造聚氨酯的原料來調配，但其平均分子量(依照末端基定量法)又以 1,000~10,000 為理想。再者，以高分子量醇類來說，聚酯醇、聚乙醚醇、聚碳酸酯醇、聚內酯醇以及聚硅氧烷醇等等可使用之。

以聚氨酯醇類之製造方法，舉例來說係將諸如二元酸〈例如丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、苯對二甲酸、異苯二酸、萘二甲酸、酒石酸、乙二酸、丙二酸、庚二酸、辛二酸、戊烯二酸、壬二酸、1,4 環己基二羧酸、 α -氫化己二烯二酸、 β -氫化己二烯二酸、 α -丁基- α -乙基正戊二酸、 α , β -二乙基二酸芥酮酸等等〉及其的氧化物、以及二醇類(例如乙二醇、二甘醇、三乙烯乙二醇、二丙酸乙二醇、三丙二醇、1,2 丙二醇、1,3 丙二醇、1,2 丁二醇、1,3 丁二醇、1,4 丁二醇、1,5 戊二醇、1,6 己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8 辛二醇、1,9 壬二醇、新戊乙二醇等等的脂肪性甘醇類和像双羥甲基環乙烷、環乙烷-1,4-二醇等等的脂環性甘醇以及像二甲苯甘醇等的芳香性甘醇)或和 C1~C18 之烷基二乙醇胺等一起壓縮融合所得。例如聚乙烯疊氮二醇，聚丁稀疊氮二醇、聚六甲基疊氮二醇等等的縮合聚酯二醇均屬此類。

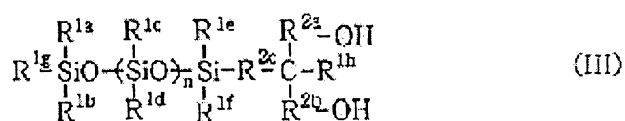
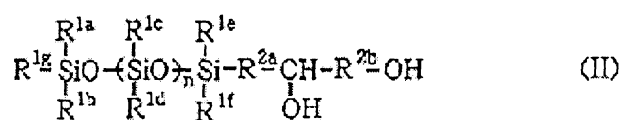
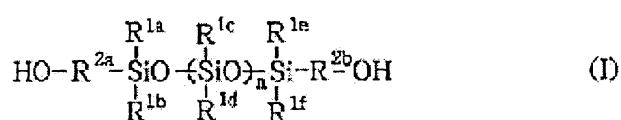
以聚內酯二醇其製造方法舉例來說，像以前述之醇類為開始

劑，將其內酯開環聚合之聚內酯二醇、聚己內酯二醇、聚甲基戊內酯二醇等等的內酯聚酯二醇均屬此類。

以聚乙醚二醇其製造方法舉例來說，像 PTMG、聚乙烯乙醚甘醇、聚丙二稀乙醚甘醇等之稀化氧同聚乙醚甘醇以及異種的稀化氧之共聚乙醚甘醇等均屬此類。

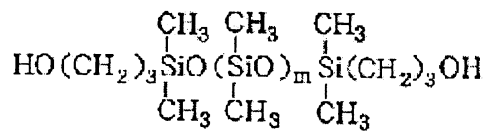
以聚碳酸酯二醇其製造方法舉例來說，像聚 1,6-正乙烷碳酸酯二醇、聚 1,4-丁稀碳酸酯二醇等均屬此類。

本發明中，使用聚硅氧烷醇為其高分子量醇類的一部份或全部是很理想的。關於聚硅氧烷醇，除了可使用眾所皆知的之外，在此也舉出下列式子(I)、(II)及(III)般的聚硅氧烷醇類。這些聚硅氧烷醇是構成本發明中聚氨酯之成分 E。

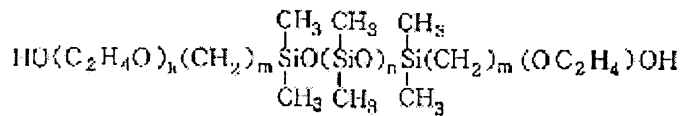


(上述式子中的 R^{1a}~R^{1h} 是各自獨立的，其表示含碳數為 1~8 之烷基或稀丙基；R^{2a}~R^{2c} 也是各自獨立的，其表示具有稀基或聚酯以及聚合乙醚等之雙重置換基；n 則表 1~300 之整數。)

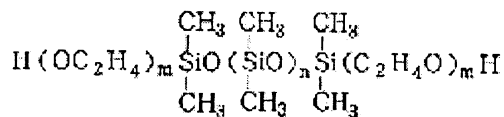
如上所述，以聚硅氧烷醇來說，我們可以實際舉出下列的聚硅氧烷醇來說明。



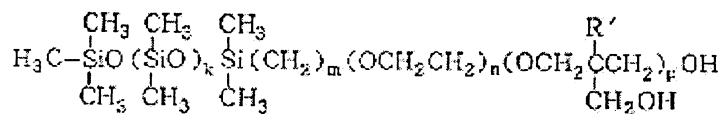
($m = 1 \sim 300$)



($k = 1 \sim 300$, $m = 2 \sim 6$, $n = 1 \sim 300$)

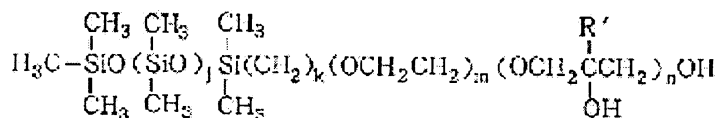


($m = 1 \sim 300$, $n = 1 \sim 300$)



($k = 1 \sim 300$, $m = 0 \sim 5$, $n = 0 \sim 50$, $p = 1 \sim 3$,

$\text{R}' = \text{H}$ 或是烷基)



($j = 1 \sim 300$, $k = 0 \sim 5$, $m = 0 \sim 50$, $n = 1 \sim 3$,

$\text{R}' = \text{氟原子}$ 或是烷基)

於本發明中，在製造聚氨酯時，除了可用上述之高分子量醇類和由 BHEB 或者是 1,3-丙二醇所構成的低分子量併合製造之外，必要時也可再加入上述的低分子量醇類，和其他低分子量醇類併合使用。這些其他的低分子量醇類為本發明中構成聚氨酯之成分 D。

上述其他的低分子量醇類來說，聚氨酯的製造除了可使用眾所皆知的各低分子量醇類之外，使用平均分子量(依照末端基定量法)250 以下最為理想。例如乙二醇、二甘醇、三乙烯乙二醇、二丙酸乙二醇、三丙二醇、1,2 丙二醇、1,3 丙二醇、1,2 丁二醇、1,3 丁二醇、1,4 丁二醇、1,5 戊二醇、1,6 己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8 辛二醇、1,9 壬二醇、新戊乙二醇等等的脂肪性甘醇類和諸如双羥甲基環乙烷、環乙烷-1,4-二醇等等的脂環性甘醇以及像二甲苯甘醇等的芳香性甘醇。

由 BHEB 或者是 1,3-丙二醇這些醇類組成的成分 B 其使用量為所製成聚氨酯之 1~30 質量%，而聚氨酯 5~25 質量%的用量更為理想。這些成分 B 的使用量如果太少，所製成聚氨酯的硬度會太低，另一方面，成分 B 的使用量如果太多，所得的聚氨酯之反彈性又會變弱。再者，如將 BHEB 或是 1,3 丙二醇與其他低分子量醇類併用時，BHEB 或是 1,3 丙二醇所使用的量為低分子量醇類之 30~100 質量%，更理想的是 65~100%質量。BHEB 或是 1,3 丙二醇的用量比例如果沒有超過 30%質量的話，所製成的聚氨酯之反彈力會降低，65%質量以上所得之聚氨酯的反彈力最高也最為理想。

以本發明中所使用的聚異氰酸酯來說，也可以使用以往眾所皆知的聚異氰酸酯，並無特別的限定。例如 1,6-己二胺異化氰(HDI)、2,2,4-三甲胺己二胺異化氰、賴胺酸甲基酯異化氰、亞甲異化氰、異丙茈異化氰、賴胺酸異化氰、1,5-辛烯二異化氰、二

聚體酸二異丙化氰等之脂肪性異化氰；4,4'-二環己基甲烷異化氰、異二異亞丙基異化氰(IPDI)、氫化三氯乙烯異化氰、甲基環己烷異劃氰、異亞丙基(isopropylidene)環己基異化氰-4,4'-異化氰等等之脂環性異化氰以及2,4-或2,6-三氯乙烯異化氰(TDI)、MDI、1,5-次柰異化氰、二甲苯異化氰(XDI)、三苯甲烷三異化氰、三羥甲基(4-三苯異化氰)硫代磷酸、聯甲苯胺異化氰、p-次苯異化氰、二苯醚異化氰、磺基二苯異化氰等之芳香性異化氰等等均可使用。

將上述的各成分融合作用後可製造出本發明之聚氨基酯。當然也可使用以往眾所週知製造聚氨基酯的方法。高分子量醇類與低分子量的兩種醇類，以及聚異氰酸酯之使用比例在NCO/OH之等量比例中以0.95~1.10的範圍為最理想。

上述本發明之聚氨基酯中，高分子量醇類是由PTMG、聚丁稀疊氮二醇、聚碳酸酯二醇以及聚硅氧烷醇等成分中選出平均分子量600~4,000之至少一種的成分，而低分子量醇類則選擇BHEB，聚異氰酸酯則是MDI所構成。這些成分的採用比例分別為高分子量醇類100質量部、低分子量醇類10~120質量部、聚異氰酸酯20~170質量部之時，依此比例構成的聚氨基酯適用於各種成品之上。

又，上述本發明之聚氨基酯中，如果高分子量醇類為平均分子量1,000~2,000之PTMG，低分子量醇類為BHEB，聚異氰酸酯為MDI；這些成分的使用比例分別為高分子量醇類100質量部、低分

子量醇類 11~42 質量部、聚異氰酸酯 39~76 質量部時，以此比例構成的聚氨酯適用於包括高爾夫球表面材質等各類的成品。

又，上述本發明之聚氨酯中，如果高分子量醇類為平均分子量 800~1,200 之 PTMG，低分子量醇類為 BHEB，聚異氰酸酯為 MDI；這些成分的使用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 20~30 質量部、聚異氰酸酯 50~60 質量部時，以此比例構成的聚氨酯則特別適用於高爾夫球之表面材質。

上述本發明之聚氨酯於 23°C 時，其反彈性為 50~90%，為最理想的狀態。23°C 時的反彈性若沒超過 50% 的話，用此聚氨酯為表層所製作出之高爾夫球的飛行性能很差；而如果超過 90% 的話，其聚氨酯本身便很難合成。又，本發明之聚氨酯於 23°C 與 0°C 時的反彈率比例 ($R_b(0^\circ\text{C})/R_b(23^\circ\text{C})$) 為 0.60 以上時最為理想。如此比例沒有超過 0.06，對於外部氣溫之高低變化，該由聚氨酯當表面材質作成的高爾夫球其飛行距離、打擊觸感等都會有很大的落差。再說，本發明之聚氨酯由 JIS K7311 的測定硬度之下，以 JIS A60~JIS D80 之範圍最為理想。

本發明之聚氨酯特別適用於多層高爾夫球之表面材質，也可將之使用在由核心、中間層級表層構成之多層高爾夫球的中間層之原料。本發明之聚氨酯用於高爾夫球表層時，本發明之聚氨酯為主要成份，視需要也可再加入其他的聚合物來併用，並且也可加上該組成物以往常會搭配使用之著色劑、氧化防止劑、紫外線

防止劑、離型劑等等的添加劑加以配合使用。

以上我們提出高爾夫球之表面材質當作本發明之聚氨酯的使用代表例子來說明，但本發明之聚氨酯其實並不侷限於使用在高爾夫球之上，像齒輪之傳動裝置、襯墊、滾輪、家具或機器之腳輪、高反彈性車之內胎及軟管、覆蓋電線之表層、高反彈性安全帶及膠捲等等的工業零件，以及運動鞋和保齡球瓶等的運動用品之材料也可使用本發明之聚氨酯。

實施例

以下我們將舉出實施例和比較例來更進一步具體說明本案之發明。又，文中所出現的「部」以及「%」如果沒有之前特別說明，一律表示質量之基準。

再者，實施例及比較例之聚氨酯的強度特性和硬度依照 JIS K7311 來判定，反彈率之判定也相同，各依擺盪測試裝置加以測定。又，流動之特性也依 JIS K7311 來判定，以高化式流動測試器之 1mm(直徑)×10mm(長)噴嘴、載重 4.9MPa(50kgf/cm²)、升溫速度 3°C/分鐘之條件來加以測定。

(實施例 1)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之聚丁稀疊氮二醇與 196 部的 BHEB 及 387 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 110°C 使之作用。將作用後所得之生成物粉碎後，再使用壓出機以 200~230

°C 使之平板化，而得聚氨酯(U1)之薄板。將此平板以放射狀使之成形，於試驗片上加以加工(以下的實施例及比較例皆同)、測定其硬度與強度特性(23°C)以及流動特性與反彈率(0°C、23°C)等，其測驗結果表示於表 1。

(實施例 2)

將 1,000 部的平均分子量 1,700 之 PTMG 與 178 部的 BHEB 及 401 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 110°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U2)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。

(實施例 3)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之聚 ϵ -己內酯二醇與 200 部的 BHEB 及 393 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 110°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U3)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。

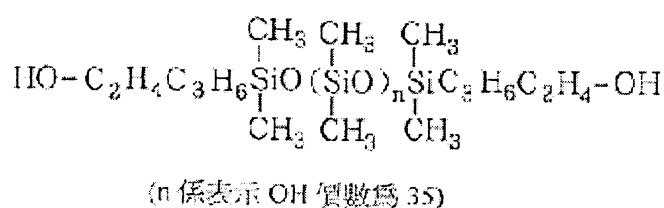
(實施例 4)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之六亞賈基碳酸酯二醇與 189 部的 BHEB 及 378 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 110°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U4)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。

(實施例 5)

將下面 1,000 部的所述平均分子量 3,000 的乙醇變性硅氧烷

油(KF-6002；信越化學工業公司製)與 ϵ -己內酯聚合所得之平均分子量 5,200 之 60% 的硅氧烷分酯化變性聚硅氧烷醇與 450 部的平均量 1,700 之 PTMG 及 258 部的 BHEB 與 541 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 110°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U5)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。



(比較例 1)

將 1,000 部的平均分子量 1,700 之 PTMG 與 111 部的 1,4-丁二醇及 474 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U6)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。

(比較例 2)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之聚丁稀疊氮二醇與 153 部的 1,4-丁二醇及 573 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U6)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 1。

表 1

	PU 種類	硬度 (JIS A)	M100 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)	流動 開始點 (°C)	熔融粘度 (dPa·s : 210°C)	反彈率 (%)		反彈率比 (1)/(2)
								(1) 0 °C	(2) 23 °C	
實施例 1	U1	88	7.6	37.3	385	188	1.7×10^4	44.1	61.1	0.72
實施例 2	U2	85	7.2	36.7	410	179	1.6×10^4	55.2	74.6	0.74
實施例 3	U3	92	8.1	40.2	374	212	2.3×10^4	46.8	62.5	0.75
實施例 4	U4	91	8.2	36.7	388	204	2.1×10^4	43.3	60.9	0.71
實施例 5	U5	85	7.1	18.7	352	181	4.8×10^4	63.1	78.9	0.80
比較例 1	U6	88	7.6	38.4	506	182	1.8×10^4	18.3	41.5	0.44
比較例 2	U7	92	7.8	45.5	452	198	4.1×10^4	14.5	36.5	0.40

(注) PU：聚氨酯
M100：100%係數
TB：拉力
EB：撕裂時的延展度

由表 1 的結果可知，這些含有 1~30%BHEB 的實施例 1~5 之聚氨酯(U1~U5)，其反彈率於 23°C 時為 50~90%，而 0°C 時之反彈率為 23°C 的 0.60 倍以上，擁有不會受外在氣溫變化的高反彈性，是很適合作為高爾夫球表層之原料。另一方面，比較例 1 及 2 之沒有包含 BHEB 的聚氨酯(U6、U7)，23°C 時之反彈率很小，僅 50%以下，於 0°C 時之反彈率為也 23°C 的 0.60 倍以下，容易受外在氣溫的變化而改變彈性率，很明顯的不適合作為高爾夫球表層之原料。

(實施例 6)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之聚丁稀疊氮二醇與 1,3-丙二醇 124 部以及 554 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100 °C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U8)。

此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 2。

(實施例 7)

將 1,000 部的平均分子量 1,700 之 PTMG 與 98 部的 1,3-丙二醇以及 487 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U9)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 2。

(實施例 8)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之聚 ϵ -己內酯二醇與 105 部的 1,3-丙二醇以及 490 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U10)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 2。

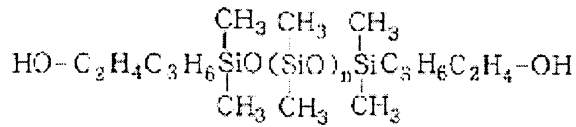
(實施例 9)

將 1,000 部的平均分子量 2,000 之六亞賈基碳酸酯二醇與 113 部的 1,3-丙二醇以及 515 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以 100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯(U11)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 2。

(實施例 10)

將 1,000 部的下述平均分子量 3,200 的乙醇變性硅氧烷油(KF-6002；信越化學工業公司製)與 ϵ -己內酯聚合所得之平均分子量 5,200 之 60% 的硅氧烷分酯化變性聚硅氧烷醇與 450 部的平均量 1,700 之 PTMG 及 827 部的 MDI 一起攪拌均勻，再放入淺盤中以

100°C 使之作用，接下來與實施例 1 一樣，得出平板化的聚氨酯 (U12)。此聚氨酯的各種特性的測定結果標示於表 2。



(n 係表示 OH 價數為 35)

表 2

	PU 種類	硬度 (JIS A)	MI00 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)	流動 開始點 (°C)	溶融黏度 (dPa·s : 210°C)	反彈率 (%)		反彈率比 (1)/(2)
								(1) 0°C	(2) 23°C	
實施例 6	U8	90	7.9	40.2	407	191	1.9×10^4	42.4	60.2	0.70
實施例 7	U9	89	7.8	38.8	375	183	2.2×10^4	52.7	72.8	0.72
實施例 8	U10	88	7.2	41.0	402	186	1.7×10^4	44.3	62.5	0.71
實施例 9	U11	92	8.2	39.1	386	194	2.9×10^4	41.0	59.4	0.69
實施例 10	U12	86	7.1	18.7	352	203	6.1×10^4	62.7	76.6	0.82

(GE)PU、MI00、TB、EB 和表 1 之標示相同

由表 2 的結果可知，這些實施例 6~10；含有 1~30% 由 1,3 丙二醇所構成之成份 B 之聚氨酯 (U8~U12)，其反彈率於 23°C 時為 50~90%，而 0°C 時之反彈率為 23°C 時的 0.60 倍以上，擁有不會受外在氣溫變化的高反彈性，是很適合作為高爾夫球表層之原料。

產業上利用之可能性

透過以上本發明，我們能製造出一種擁有高反彈率且其反彈率不會受到外在氣溫變化所影響 (面對溫度變化其反彈率變化小)

之聚氨酯。此種聚氨酯可以使用在各種用途上，特別是作為高爾夫球之表面材質最為理想。

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明之熱可塑性聚氨酯之特色係具有高反彈率，其特徵係就算置於低溫環境下也不會有反彈性變弱之傾向，擁有於不會受外在氣溫變化而顯著改變其反彈性之特徵。此聚氨酯是由高分子量醇類組成的成分 A 與 1,4-聯(羥基乙氧)苯或 1,3 丙二醇中至少擇一之低分子量醇類組成的成分 B 以及由聚異氰酸酯所組成的成分 C 這三種成分以尿烷呈線狀結合起來的，上述成分 B 之特徵係其用量佔聚氨酯的 1~30 的質量%為此聚氨酯之特徵。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

- 1.一種熱可塑性聚氨酯，其特徵在於是由高分子量醇類組成的成分A與1,4-聯(羥基乙氧)苯或1,3丙二醇中至少擇一之低分子量醇類組成的成分B以及由聚異氰酸酯所組成的成分C這三種成分以尿烷呈線狀結合起來的，其中上述成分B的用量佔聚氨酯的1~30的質量%。
- 2.如申請範圍第1項所述之熱可塑性聚氨酯，其進一步含有由1,4-聯(羥基乙氧)苯以及1,3丙二醇以外的低分子量醇類所組成之成分D。
- 3.如申請之第1項所述之熱可塑性聚氨酯，其中該成分A中還包含聚硅氧烷醇或變性聚硅氧烷醇所組成之成份E。
- 4.如申請範圍第1項所述之熱可塑性聚氨酯，其成份中之高分子量醇類是由聚四甲基乙醚、聚丁烯疊氮二醇、聚碳酸酯醇及聚硅氧烷醇中選出至少一種之平均600~4,000分子量的成分，低分子量醇類則選擇1,4-聯(羥基乙氧)苯，聚異氰酸酯則是由4,4-二苯甲烷二異化氰所構成，且這些成分的採用比例分別為高分子量醇類100質量部、低分子量醇類10~120質量部、聚異氰酸酯20~170質量部。
- 5.如申請範圍第1項所述之熱可塑性聚氨酯，其成份中之高分子量醇類之平均分子量為1,000~2,000聚四甲基乙醚，低分子量醇類為1,4-聯(羥基乙氧)苯，聚異氰酸酯為二苯甲烷二異化氰，且

這些成分的使用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 11~42 質量部、聚異氰酸酯 39~76 質量部。

6.如申請範圍第 1 項所述之熱可塑性聚氨酯，其成份中之高分子量醇類為平均分子量 800~1,200 之聚四甲基乙醚，低分子量醇類為 1,4-聯(羥基乙氧)苯，聚異氰酸酯為二苯甲烷二異化氰，且這些成分的使用比例分別為高分子量醇類 100 質量部、低分子量醇類 20~30 質量部、聚異氰酸酯 50~60 質量部。

7.如申請範圍第 1 項所述之熱可塑性聚氨酯，其於 23°C 時，其反彈率為 50~90%。

8.如申請範圍第 1 項所述之熱可塑性聚氨酯，其於 0°C 時的反彈率為 23°C 的 0.6 倍以上。

9.一種成形用組成物，其係以如申請範圍第 1~8 項之任一項所述之熱可塑性聚氨酯作為聚合成分之一。

10.如申請範圍第 1~8 項任一項所述之熱可塑性聚氨酯，其係適用於高爾夫球表面材質。

11.如申請範圍第 9 項所述之成形用組成物，其係適用於高爾夫球表面材質。

、 I283687

十一、圖式：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：