

公 告 本

發明專利說明書

98年11月18日 修正
補充

(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：97109305

※ 申請日期：97.3.17

※IPC 分類：C08G18/40, 18/32, 18/42,
18/66, 18/76

一、發明名稱：(中文/英文)

使用包括1,3-及1,4-環己二醇鏈伸長劑之混合物之低濁度熱塑性聚胺甲酸酯

LOW HAZE THERMOPLASTIC POLYURETHANE USING MIXTURE OF CHAIN EXTENDERS

INCLUDING 1,3-AND 1,4-CYCLOHEXANEDIMETHANOL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

路博潤先進材料股份有限公司 / LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

包威爾 喬伊 A. / POWELL, JOE A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州克里夫蘭市布雷克維利路 9911 號

9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 科克斯 約翰 M. / COX, JOHN MARK

2. 小雷馬 法蘭西斯克 / LERMA, JR., FRANCISCO

3. 索尼斯凱恩 馬克 F. / SONNENSCHNEIN, MARK F.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 / U.S.A.

2. 美國 / U.S.A.

3. 美國 / U.S.A.

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：。

☒ 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. 美國、 2007/03/29、 60/920,642

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明為一種由包括非環系二醇與1,3-及1,4-環己二醇之混合物之鏈伸長劑混合物所製備之低濁度熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)。該TPU彈性體特別當形成為相當厚之射出模製部件時具有良好光學透明度。

六、英文發明摘要：

The present invention is a low haze thermoplastic polyurethane (TPU) prepared from a chain extender mixture that includes an acyclic diol and a mixture of 1,3- and 1,4-cyclohexanedimethanol. The TPU elastomers exhibit good optical clarity, particularly when formed into relatively thick injection molded parts.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(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：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案請求美國臨時專利申請案第60/920,642號，申請日2007年3月29日之優先權。

5 本發明係關於熱塑性聚胺甲酸酯類。

【先前技術】

熱塑性聚胺甲酸酯(「TPU」)彈性體用於多項應用用途諸如齒輪、軸承、精密機器的接頭，電子儀器的零組件、運動鞋及雪靴之鞋底、氣囊及鞋幫、汽車零組件、液壓流
10 體系統之封、氣密墊及填塞物及其它用途。TPU彈性體典型為一種或多種二異氰酸酯化合物、一種或多種高當量二醇及一種或多種鏈伸長劑之反應產物。

偶爾期望為了功能理由或審美理由或二者，偶爾期望TPU彈性體具有良好透光度。其中一個實例為鞋子用途，
15 其中鞋幫、氣囊或凝膠囊袋及鞋底元件(諸如繫繩)偶爾為了外觀的理由期望為透明。除了透明之外，TPU彈性體必須滿足特定用途之其它效能標準。於鞋子用途中，防蝕性及水分通透性為重要屬性。TPU彈性體又必須具有適合用於期望用途之硬度。

20 曾經提示寬廣多種多元醇、鏈伸長劑及多異氰酸酯用於TPU彈性用途。例如參考美國專利案3,214,411、4,371,684、4,980,445、5,013,811、5,648,447、6,521,164及7,045,650等。於某些情況下，曾經提示使用多元醇及/或鏈伸長劑之混合物來製造TPU彈性體。舉例言之，美國專利

案4,371,684及6,521,164各自說明特定鏈伸長劑混合物用於製造TPU彈性體之用途。

多種市面上使用之軟質至中等硬質(蕭爾A硬度計硬度60至蕭爾D硬度計硬度約75) TPU彈性體調配物係基於1,4-
5 丁二醇作為鏈伸長劑。基於1,4-丁二醇之系統比較基於其它鏈伸長劑之系統，經常以合理成本提供各項性質間之良好平衡。使用若干基於1,4-丁二醇之系統之一項問題為其傾向於有相當量之濁度或喪失光學透明度。濁度問題於較厚的零組件特別嚴重。隨著零組件的加厚，光學透明度喪失程
10 度經常比單純厚度增加預期導致喪失光學透明度更大。期望提供經濟，具有良好機械性質及良好光學透明度之TPU彈性體。TPU彈性體之硬度係適合為蕭爾A硬度計硬度60至蕭爾D硬度計硬度75。

本發明為一種熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)彈性體，其為一
15 種(1)至少一種高當量雙官能化合物，(2)一種鏈伸長劑混合物及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該鏈伸長劑混合物包括至少60莫耳%具有分子量高達約400之非環系二醇或二胺及至少8莫耳%環己二甲醇(CHDM)異構物之混合物，該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各20重量百分
20 比之1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇。

如此處使用，「熱塑性聚胺甲酸酯」或「TPU」作為縮寫等詞包括含胺基甲酸酯基之材料(於含羥基化合物與含異氰酸基化合物反應所形成)，及由含胺基甲酸酯基及脲基二者之材料(於含異氰酸基化合物與含羥基化合物及含第

一胺基或第二胺基之化合物反應所形成)。

於另一個實施例中，本發明為一種TPU彈性體，其為一種(1)至少一種高當量聚(己內酯)二醇或其與一種或多種其它高當量二醇之混合物，(2)一種鏈伸長劑混合物其包括
5 至少60莫耳% 1,4-丁二醇及至少8莫耳%環己二甲醇異構物之混合物，及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各40重量百分比之1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇。

【發明內容】

10 依據本發明之一實施例，係特地提出一種熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其為一種(1)至少一種高當量雙官能化合物，(2)一種鏈伸長劑混合物及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該鏈伸長劑混合物包括至少60莫耳%之具有分子量高達約400之非環系二醇或二胺及至少8莫耳%之環己
15 二甲醇(CHDM)異構物之混合物，該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各20重量百分比之1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇，重量百分比係以環己二甲醇異構物之重量為基準。

依據本發明之一實施例，係特地提出一種熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其為一種(1)至少一種高當量聚(己內酯)二
20 醇或其與一種或多種其它高當量二醇之混合物，(2)一種鏈伸長劑混合物，其包括至少60莫耳%之1,4-丁二醇及至少8莫耳%之環己二甲醇異構物之混合物，及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各40重量百分比之1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇。

【實施方式】

本發明之TPU彈性體特別當模製成為較厚的零組件時經常比只使用1,4-丁二醇作為鏈伸長劑之類似TPU彈性體有較佳光學透明度。

- 5 本發明所使用之鏈伸長劑混合物為含有至少兩個組分之混合物。第一組分為非環系二醇或二胺，具有高達約400且較佳上至約250之分子量。以二醇鏈伸長劑為佳。非環系二醇或二胺鏈伸長劑係占該鏈伸長劑混合物之至少60莫耳百分比。於較佳實施例中，該非環系二醇或二胺鏈伸長劑
10 係占該鏈伸長劑混合物之至少80莫耳百分比，可占該鏈伸長劑混合物之高達92莫耳%。非環系二醇及二胺之混合物可用作為鏈伸長劑混合物之第一組分。

- 非環系二醇鏈伸長劑之實例例如包括乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-
15 己二醇、1,5-庚二醇等。非環系二胺鏈伸長劑之實例包括伸乙基二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-己二胺等。其中以1,4-丁二醇為最佳。

- 鏈伸長劑混合物之第二組分為1,3-環己二甲醇與1,4-環己二甲醇之混合物。1,3-環己二甲醇對1,4-環己二甲醇之單元比係由約20:80至80:20。較佳比例係由約65:35至35:65重量比。更佳比例係由約60:40至約40:60重量比。1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇可各自為順式異構物、反式異構物或順式異構物與反式異構物之混合物。最佳環己二甲醇混合物含有全部四種順1,3-環己二甲醇、反1,3-環己二甲醇、順
20

1,4-環己二甲醇、及反1,4-環己二甲醇，其中1,3-異構物係占混合物由40%至60%重量比，而1,4-異構物係占該混合物由約60%至40%重量比。

環己二甲醇混合物係占該鏈伸長劑混合物之至少8莫耳百分比。可占該鏈伸長劑混合物之上至40莫耳百分比。較佳可占該鏈伸長劑混合物之8至30莫耳百分比，及又更佳可占該鏈伸長劑混合物之10至25莫耳百分比。

鏈伸長劑混合物可額外含有一種或多種具有分子量為上至400，較佳為上至250之其它環狀二醇或二胺。包括例如氫醌貳-2-羥基乙基醚、哌咭、胺基乙基哌咭、異佛爾酮二胺、二乙基甲苯二胺、亞甲基貳(苯胺)等。可占該鏈伸長劑混合物之上至32莫耳%。較佳占該鏈伸長劑混合物之不大於12莫耳%。

最佳鏈伸長劑混合物係只(小量雜質除外)由一種或多種非環系二醇及環己二甲醇混合物所組成。最佳鏈伸長劑混合物只含有(小量雜質除外)1,4-丁二醇及環己二甲醇混合物。

高當量雙官能化合物為每個分子名目上有2.0異氰酸反應基之材料。用於本發明之目的，「高當量」雙官能化合物或其它異氰酸反應性材料為具有每個異氰酸反應基至少300當量。異氰酸反應基例如為羥基、第一胺基、第二胺基或硫醇基。高當量異氰酸反應基較佳為脂肪族羥基。羥基當量較佳係由300至2000及更佳係由500至1200。通常，雙官能化合物之當量愈高，則獲得特殊硬度所需之鏈伸長劑

數量愈大。

適當高當量雙官能化合物係說明於下列公開文獻諸如高聚合物，16期；「聚胺甲酸酯、化學與技術」，作者Saunders及Frisch，科技出版公司，紐約第I期，32-42頁，44-54頁(1962年)及第二期，5-6，198-199頁(1964年)；有機聚合物化學，作者K.J. Saunders，Chapman及Hall，倫敦，323-325頁(1973年)；及聚胺甲酸酯之發展，第一期，J.M. Burst編輯，應用科學出版公司，1-76頁(1978年)。此等材料包括聚酯類(包括聚內酯類)、聚醚類、聚碳酸酯類及多種其它類別。通常基於效能、成本及利用性等方面，以聚酯及聚醚及其混合物為佳。

適當聚酯類包括脂肪族聚酯類及芳香族聚酯類。脂肪族聚酯類包括一種或多種環狀內酯(諸如己內酯)之聚合物及共聚物；羥基烷酸類諸如乳酸、3-羥基丙酸或乙醇酸(或其環狀二酐二聚體諸如丙交酯或乙交酯)之聚合物及共聚物；及與一種或多種二醇與一種或多種脂肪族二羧酸之反應產物相對應之A-B型聚酯。芳香族聚酯通常為與至少一種胺醇與至少一種芳香族羧酸之反應產物相對應之A-B型聚酯。「與至少一種二醇與至少一種(脂肪族或芳香族)二羧酸之反應產物相對應」一詞表示該聚酯含有與各二醇結構式(去除各個羧基氫後)相對應之重複單元及含有與二羧酸之結構式(由各個羧酸基去除-OH後)相對應之重複單元。本術語絕非意圖將聚酯以任何特定方式限於如此製備之聚酯。如後文討論，可採用多種合成方案來製造A-B型聚酯。「二

醇」一詞表示有兩個羥基/分子及分子量為上至300，較佳為上至200及更佳為上至100之化合物。A-B型聚酯可使用小量分支劑(典型含3個或多個羥基/分子之多元醇)製造，但此種分支劑須以小量比例使用。

- 5 有用之脂肪族A-B型聚酯之實例包括與下列二者之反應產物相對應之脂肪族A-B型聚酯：二醇諸如1,4-丁二醇、
 氫醌貳(2-羥基乙基)醚、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙
 二醇、二丙二醇、三丙二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、
 2-乙基-1,3-己二醇、1,5-戊二醇、硫二醇、1,3-丙二醇、1,3-
 10 丁二醇、2,3-丁二醇、新戊二醇、1,2-二甲基-1,2-環戊二醇、
 1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,2-二甲基-1,2-環己二醇等；
 與二羧酸諸如己二酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸、
 丙二酸、順丁烯二酸或反丁烯二酸之反應產物。此等脂肪
 族A-B型聚酯中，以基於己二酸者諸如聚(己二酸伸丙酯)、
 15 聚(己二酸伸丁酯)及聚(己二酸伸乙酯)為特佳。適當市售己
 二酸聚酯等級包括由可隆通化學公司(Crompton Chemicals)
 以商品名芳瑞茲(Fomrez) 44-56及芳瑞茲44-57出售者。

- 有用之芳香族A-B型聚酯之實例包括與下述反應產物
 相對應者：二醇諸如1,4-丁二醇、氫醌貳(2-羥基乙基)醚、
 20 乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙
 二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,5-
 戊二醇、硫二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、
 新戊二醇、1,2-二甲基-1,2-環戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環
 己二醇、1,2-二甲基-1,2-環己二醇等；與芳香族二羧酸諸如

鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、對氯苯二甲酸及氯菌酸(chlorendic acid)之反應產物。以間苯二甲酸或對苯二甲酸與乙二醇、二乙二醇、丙二醇及1,4-丁二醇之聚合物為A-B芳香族聚酯之較佳類別。

- 5 各類反應方案可用於形成A-B型聚酯。前述一種或多種二酸可與前述一種或多種二醇直接反應來製造聚酯。另外，前述二羧酸之酐類、二烷基酯類及醯鹵類可用作為聚合反應之原料來替代二羧酸本身或添加於二羧酸之外。於某些情況下，也可形成二醇與二羧酸(或相對應之二烷基酯或酐)之環狀寡聚物，以及聚合該環狀寡聚物來形成聚酯。環狀寡聚物之製法可經由從多元醇及二羧酸(或相對應之二烷基酯或酐)形成低分子量聚合物，以及將該低分子量聚合物解聚合來形成環狀寡聚物。環狀寡聚物可為與一個多元醇分子及一個二羧酸分子之反應產物相對應之一個環狀反應產物，或可有更高的聚合度。
- 10
- 15

特佳聚酯為聚己內酯。聚己內酯於市面上容易購得。

- 另一種較佳類型之高當量雙官能化合物為聚醚二元醇。各類型聚醚二元醇為適合，例如包括環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、四亞甲基氧化物等之聚合物。可使用其中兩種或多種之共聚物。較佳聚醚二醇包括環氧丙烷均聚物、環氧丙烷與上至20重量%環氧乙烷之隨機共聚物、具有末端聚(環氧乙烷)端基之環氧丙烷-環氧乙烷隨機共聚物及聚(四亞甲基氧化物)。此等類型之聚醚二元醇係說明於「聚胺甲酸酯：化學與技術」第一部分，
- 20

化學，作者J.H. Saunders及K.C. Frisch，科技公司，紐約1962年，36-37頁；及「胺基甲酸酯科學及技術先進」，作者K.C. Frisch及S.L. Reegan，堤諾米克出版公司(Technomic Publishing Company)康州偉斯堡，1973年，188-193頁。

5 若干市售聚醚二元醇，特別為環氧丙烷聚合物及共聚物傾向於含有某種數量之單官能雜質，由於該項理由故傾向於具有略小於2.0諸如由1.6至1.99之實際羥基官能基。此等市售聚醚二元醇適合用於此處。於此種情況下，於本發明之範圍內混合聚醚二元醇與另一種具有較高名目官能度
10 特別具有名目官能度3.0之高當量聚醚多元醇。若有所需，二醇及較高官能度多元醇之相對比例可經選擇，讓混合物之平均實際官能度係接近於2.0，諸如由1.9至2.2或由1.9至2.05。

同理，於本發明之範圍內，使用一種或多種含低濃度
15 單官能雜質之聚醚二元醇。單官能雜質通常有不飽和端基。因此，於聚醚二元醇或多元醇中之單官能雜質之含量係以端基不飽和量表示。若有所需，聚醚二元醇或多元醇每克含有不超過0.02毫當量端基不飽和度。每克之端基不飽和量可不超過0.01毫當量/克，或由0.002至0.008毫當量/
20 克。有如此低度不飽和度之聚醚二元醇及多元醇可使用多種眾所周知之雙重金屬氰化物催化劑(DMC)錯合物製備。

用於製備根據本發明之TPU硬段之二異氰酸酯為技藝界眾所周知，包括芳香族、脂肪族、環脂族二異氰酸酯及其組合物。此等二異氰酸酯之代表例可參考美國專利

4,385,133；4,522,975；及5,167,899，各案教示以引用方式併入此處。較佳二異氰酸酯包括4,4'-二異氰酸基二苯甲烷(4,4'-MDI)、2,4'-二異氰酸基二苯甲烷(2,4'-MDI)、對伸苯基二異氰酸酯、1,3-貳(異氰酸基甲基)-環己烷、1,4-二異氰酸基-環己烷、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯及2,4-伸甲苯基二異氰酸酯。更佳為4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷及4,4'-二異氰酸基-二苯甲烷。最佳為4,4'-MDI。

除了前述材料外，小量交聯劑可用於製造TPU彈性體。此等材料之用量係不會導致於初始聚合操作或隨後之熔體加工操作期間凝膠形成之數量。交聯劑為每分子有三個或多個異氰酸反應基及每個異氰酸反應基之當量小於300，較佳小於200，及特別由30至150之交聯劑。交聯劑之實例包括甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、四伸乙基三胺、山梨糖醇、葡萄糖、三乙醇胺、二乙醇胺、三異丙醇胺、二異丙醇胺、前述任一者之烷氧化衍生物等。

此外，小量含三個或多個異氰酸反應基之高分子量材料可用於製造TPU彈性體。如前文討論，此等彈性體於若干實施例中可添加來補償存在於若干二醇中之單官能雜質。也可用來修改熔融TPU之流變學性質或用於其它相關加工目的。此等材料之用量為於初始聚合或隨後之熔體加工操作期間不會導致凝膠形成之數量。較佳刪除此等材料。

同理，可使用小量含3個或多個異氰酸基之多異氰酸酯來製造TPU彈性體。若存在時，此等材料之適當用量為全部異氰酸化合物之平均異氰酸官能基不超過每個分子2.3個異氰酸基，較佳2.1個異氰酸基。較佳刪除此等材料。

- 5 前述各組分之比例經共同選擇來形成熱塑性聚合物及彈性體聚合物二者。TPU彈性體可以其蕭爾硬度計硬度來決定特徵。TPU彈性體適合具有蕭爾A硬度計硬度至少為60。TPU彈性體可具有蕭爾D硬度計硬度高達75或甚至更高。TPU彈性體之蕭爾A硬度計硬度用於某些用途較佳至少
10 為75及更佳至少為80。用於某些用途，蕭爾A硬度計硬度較佳係不大於100及更佳係不大於95。

- TPU彈性體硬度通常係與其「硬段」含量有關。「硬段」含量係指由聚合的異氰酸酯、鏈伸長劑及任何可能存在的交聯劑所組成之TPU彈性體之比例。當硬段含量係占TPU
15 彈性體總重(未計算未形成聚胺甲酸酯聚合物之一部分之添加劑)總重由約20%至約80%時，TPU彈性體通常具有如前文說明之蕭爾A硬度。換言之

$$20\% \cdot \frac{100\% \times (W_{CE} + W_I + W_{XL})}{W_{CE} + W_I + W_{XL} + W_{HEW}} \cdot 80\%$$

- 此處 W_{CE} 為全部鏈伸長劑之合併重量， W_I 為全部異氰
20 酸酯化合物之合併重量， W_{XL} 為全部交聯劑(若存在時)之合併重量，及 W_{HEW} 為全部高當量異氰酸反應性材料之合併重量。較佳硬段含量係由30%至70%重量比。特佳硬段係由35%至55%重量比。本發明之優點為即使有略高硬段含量諸

如高於35%重量比之彈性體也可獲得良好光學透明度。

軟段含量係與用來製造TPU彈性體之高當量異氰酸反應性材料之比例相對應，且係等於100%減硬段含量。軟段含量通常係由20%至80%重量比，更佳由30%至70%重量比及又更佳由45%至65%重量比。

異氰酸指數為用來製造TPU彈性體之反應混合物中每單位異氰酸反應基之異氰酸基當量比。異氰酸指數較佳由0.95至1.20。更佳高達且包括約1.08，又更佳高達且包括約1.05，及又更佳高達且包括約1.01。

10 本發明之TPU彈性體之方便製法係於可反應來形成高當量熱塑性聚合物之條件下，經由形成含有高當量雙官能化合物、鏈伸長劑混合物及二異氰酸酯(及任選的反應性材料諸如前文說明，若有)之反應性混合物來方便地製備。此種起始物料之反應條件為眾所周知且例如係說明於美國專利案3,214,411、4,371,684、4,980,445、5,013,811、5,648,447、15 6,521,164及7,045,650。反應條件包括施熱來驅動聚合反應，包括存在有聚合催化劑。材料可分開加熱隨後共同反應來形成TPU彈性體。起始物料較佳係於實質上無水存在下反應，原因在於水將與二異氰酸酯反應來形成聚脲鍵聯且產生二氧化碳。

20

若有所需，聚合反應可於數個階段進行，首先二異氰酸酯與全部或部分鏈伸長劑混合物或高當量雙官能化合物反應來形成預聚物。然後讓預聚物與其餘異氰酸反應性材料反應來升級預聚物形成TPU彈性體。

聚合較佳係以反應性擠塑法進行。於此種方法中，起始物料進給入擠塑裝置(諸如單螺桿擠塑機或雙螺桿擠塑機)，被加熱至聚合溫度。起始物料可預熱至聚合溫度隨後進給入裝置內。然後反應混合物通過加熱區段，於該加熱區段進行聚合反應。然後熔融聚合物通過壓模擠塑。於大部分情況下須經過冷卻且形成成為薄片或丸粒來供隨後之熔體加工操作使用，但也可進行熔體加工操作與聚合反應的組合。

於聚合反應期間可存在有各類型任選的組分，及/或摻混入TPU彈性體。

通常較佳將一種或多種抗氧化劑摻混入TPU彈性體。可於聚合反應期間添加，或摻混入先前形成之聚合物。適當抗氧化劑包括酚系類別、有機亞磷酸酯類、膦類及亞膦酸酯類、經過封阻之胺類、有機胺類、有機硫化合物類、內酯類及羥基胺化合物類。用於期望透明之用途，抗氧化劑較佳可溶於TPU彈性體或可呈極為細小之小滴或顆粒分散於其中。多種適當抗氧化劑材料為市面上可得。此等材料包括伊加諾(Irganox) 1010、伊加諾MD1024、伊加佛(Irgafos) 168、伊加佛126，全部皆係得自汽巴特用化學公司(CIBA Specialty Chemicals)等。

紫外光安定劑為另一種較佳添加劑，特別係用於期望透明之用途，或用於其中該部分將暴露於日光或其它紫外光輻射光源之應用用途。紫外光安定劑包括經取代之二苯甲酮類、苯并三唑類及苯并呋喃酮類、經取代之三吡類、

經封阻之胺類及二苯基丙烯酸酯類別。此等材料可購自賽鐵克工業公司(Cytek Industries)、汽巴特用化學公司及巴塞夫公司(BASF)等供應商。

聚合反應期間可存在有一種或多種聚合催化劑。多異
5 氰酸酯與多元醇化合物及多胺化合物反應用之催化劑為眾所周知，包括第三胺類、第三膦類、多種金屬螯合物、酸性金屬鹽類、強鹼類、各種金屬醇酸鹽類及酚酸鹽類及有機酸之金屬鹽類。最重要之催化劑為第三胺類及有機錫催化劑。經常較佳刪除此等催化劑，理由有二。首先，經常
10 期望當TPU彈性體進行熔體操作時催化解聚合反應，結果導致聚合物的降級，與性質的喪失。第二，催化劑殘餘物可能讓TPU彈性體產生非期望的色彩。

填充劑及加強劑可摻混入TPU彈性體，但較佳於期望透明零組件時刪除之。填充劑包括寬廣範圍之粒狀材料，
15 包括滑石、雲母、蒙脫石、大理石、花岡岩、經研磨之玻璃、碳酸鈣、三水合鋁、碳、芳醯胺聚合物、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、滑石、膨潤土、三氧化銻、高嶺土、以煤為主的飛灰、氯化硼及各種再度回收且再度研磨之熱固性聚胺甲酸酯及/或聚脲聚合物。加強物包括高縱橫比材
20 料諸如小板及纖維，可為玻璃、碳、芳醯胺聚合物、多種其它聚合物等材料製成。

其它任選的添加劑包括滑脫添加劑、離型劑、塑化劑、流變學改性劑、著色劑、殺生物劑等。

本發明之TPU彈性體可用於寬廣各項用途。可以多種

方式進行熔體加工來形成成形物件，諸如被覆層、薄膜、塗封劑、齒輪、軸承精密機械關節、電子儀器零組件、運動鞋及雪靴之鞋底、氣囊及鞋幫、汽車零組件、液壓流體系統之封、氣密墊及墊料、軟管夾套、管子、腳輪、醫院罩袍障層及多種其它零組件。

本發明之TPU彈性體特別適合用於其中需要良好光學透明度之用途。單獨以1,4-丁二醇鏈伸長之TPU彈性體偶爾傾向於形成光學混濁零組件。特別當製造較厚的(約為6毫米或以上)零組件時尤為如此。比較由相同材料所製成的較薄的零組件，該等較厚的零組件傾向於比期望者顯著更不透明。使用本發明，較厚零組件具有不成比例之低透明度之傾向減少或甚至消除。結果，本發明之TPU彈性體特別可用於製造具有厚度6毫米或以上之零組件且為高度透明。

本發明之TPU彈性體之良好透明度供比較用可於如下製造之射出模製零組件作比較：TPU彈性體經乾燥之低於200 ppm水分，然後使用80°F (27°C)工具射出模製成為6.25 X 87.5 X 162毫米試驗件。射出模製機料桶溫度於噴嘴處為220°C，於進料喉部為190°C，由進料喉部至噴嘴處具有遞增之溫度輪廓資料。射出速度為25.4毫米/秒，模具內停留時間為110秒。如此製備之試驗件之透明度方便根據ASTM D 1003-95使用韓特雷伯(Hunterlab)卡勒奎斯(Colorquest)儀器或相當的裝置評估。藉此方式製造與測試之透明TPU彈性體具有%濁度低於30%，偶爾低於20%及於較佳情況下為10%或以下。

若有所需，本發明之TPU彈性體可用作為含有至少另一種有機聚合物之聚合物摻合物之一個組分。當期望透明零組件時，另一種有機聚合物較佳係於本發明之TPU彈性體可相溶混，但本發明之TPU彈性體也可用來與其不相溶混之其它聚合物摻混之摻合物。摻合物中之其它有機聚合物可為彈性體或可非為彈性體。

下列實例僅供舉例說明而非意圖限制本發明。除非另行指示，否則全部份數及百分比係以重量計。

實例1及2及比較試樣A

10 TPU彈性體實例1及2及比較試樣A係由表1所述之配方製備。各組分經乾燥，直接注入雙螺桿擠塑機之進料喉內，於該處允許其於高達220°C之溫度完全反應。擠塑產物通過壓模，隨後於水下切割來形成丸粒。使用離心乾燥器由丸粒去除水。丸粒移至80°C之乾燥劑乾燥器及乾燥至低於200
15 ppm水分。然後乾燥後材料於220°C使用80°F(27°C)工具射出模製成為厚塊，厚6.25毫米，寬87.5毫米，長162毫米。射出模製機料桶溫度於噴嘴處為220°C，於進料喉為190°C，由進料喉至噴嘴具有遞增溫度輪廓資料。射出速度為25.4毫米/秒，模具內停留時間為110秒。厚塊使用經過校準
20 之韓特雷伯卡勒奎斯儀器根據ASTM D1003-95測試濁度。結果顯示於表1。

表 1

原料	份數重量比(當量)		
	實例1	實例2	比較試樣A

聚酯二醇 ¹	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)
聚酯二醇 ²	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)
1,4-丁二醇	180 (4.0)	180 (4.0)	203 (4.5)
CHDM混合物	36(0.5)	72 (1.0)	0(0)
4,4'-MDI	687	749	687
添加劑包 ⁴	42	44	14
%硬段	46.4	48.9	46.4
%濁度	16.2	15.0	73.5

¹2000分子量聚己內酯二醇。²具有13%聚(環氧乙烷)端基及分子量2000之名目二官能聚(環氧丙烷)。³約56% 1,3-環己二甲醇與44% 1,4-環己二甲醇之混合物。1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇皆係呈順及反異構物形式之混合物存在。⁴滑脫劑、一種或多種抗氧化劑及一種或多種紫外光安定劑之混合物。

表 1 資料顯示使用含有約 11 至 20 當量 % 1,3- 及 1,4-CHDM鏈伸長劑混合物之鏈伸長劑混合物，導致TPU彈性體具有光學透明度(以較低濁度值指示)有極為顯著的改良。

實例3-5及比較試樣B

TPU彈性體實例3-5及比較試樣B係由表2所示配方，使用實例1及2所述之大致方法製備。結果示於表2。

表 2

原料	份數重量比(當量)			
	實例3	比較試樣B	實例4	實例5
聚酯二醇 ¹	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)
聚酯二醇 ²	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)	500 (0.5)
1,4-丁二醇	113 (2.5)	110 (2.45)	203 (4.5)	203 (4.5)
CHDM混合物	29 (0.4)	0	36 (0.5)	51 (0.7)
4,4'-MDI	487	431	750	774 (6.17)
添加劑包 ⁴	15	14	19	19

%硬段	38.2	34.8	49.2	50.2
%濁度	9	61	28.9	7.5
蕭爾A硬度	85	86	93	94

5 ¹2000分子量聚己內酯二醇。²具有13%聚(環氧乙烷)端基之分子量2000之名目二官能聚(環氧丙烷)。³約56% 1,3-環己二甲醇與44% 1,4-環己二甲醇之混合物。1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇皆係呈順及反異構物形式之混合物存在。⁴滑脫劑、一種或多種抗氧化劑及一種或多種紫外光安定劑之混合物。

表3-5皆具有比比較試樣B實質上更佳的光學透明度，指示使用含10-15當量% CHDM異構物混合物之鏈伸長劑混合物的效果。實例3及比較試樣B為比實例4及5更柔軟之
10 聚合物(蕭爾A硬度約85相對於約95)。因此可見對一定範圍之彈性體硬度值及硬段含量之光學透明度。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其為一種(1)至少一種高當量雙官能化合物，(2)一種鏈伸長劑混合物及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該鏈伸長劑混合物包括至少60莫耳%之具有分子量高達約400之非環系二醇或二胺及至少8莫耳%之環己二甲醇(CHDM)異構物之混合物，該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各20重量百分比之1,3-環己二甲醇及1,4-環己二甲醇，重量百分比係以環己二甲醇異構物之重量為基準，其中該高當量雙官能化合物具有每個異氰酸反應基至少300當量、且每個分子名目上有2.0異氰酸反應基。
2. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其中該環己二甲醇異構物之混合物包括順1,3-環己二甲醇、反1,3-環己二甲醇、順1,4-環己二甲醇及反1,4-環己二甲醇。
3. 如申請專利範圍第1或2項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其中該鏈伸長劑混合物包括1,4-丁二醇及環己二甲醇異構物之混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其中該高當量雙官能化合物包括聚酯二醇、聚醚二醇或其混合物。
5. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其中該高當量雙官能化合物包括與二醇與己二酸之反應產物相對應之一種A-B型聚酯二醇。

6. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有蕭爾(Shore)A硬度計硬度至少為60及蕭爾D硬度計硬度為上至75。
7. 如申請專利範圍第6項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有硬段含量由35%至55%重量比。
8. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其係呈射出模製物件形式。
9. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其係呈擠塑物件形式。
10. 如申請專利範圍第1項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有使用韓特雷伯(Hunterlab)卡勒奎斯(Colorquest)儀器於6.25 X 87.5 X 162毫米試驗件測得之濁度值不大於30%，該試驗件係使用80°F (27°C)工具，射出模製機料桶溫度於噴嘴為220°C及於進料喉為190°C，由進料喉至噴嘴具有遞增溫度輪廓資料，於25.4毫米/秒射出速度，及模具內停留時間110秒經射出模製。
11. 如申請專利範圍第10項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有濁度值不大於10%。
12. 一種熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其為一種(1)至少一種高當量聚(己內酯)二醇或其與一種或多種其它高當量二醇之混合物，(2)一種鏈伸長劑混合物，其包括至少60莫耳%之1,4-丁二醇及至少8莫耳%之環己二甲醇異構物之混合物，及(3)至少一種二異氰酸酯之聚合物，其中該環己二甲醇異構物之混合物包括至少各40重量百分比之1,3-

環己二甲醇及1,4-環己二甲醇，其中該高當量雙官能化合物具有每個異氰酸反應基至少300當量。

13. 如申請專利範圍第12項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其中該環己二甲醇異構物之混合物包括順1,3-環己二甲醇、反1,3-環己二甲醇、順1,4-環己二甲醇及反1,4-環己二甲醇。

14. 如申請專利範圍第13項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有蕭爾A硬度計硬度至少為60及蕭爾D硬度計硬度為上至75。

15. 如申請專利範圍第14項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有硬段含量由35%至55%重量比。

16. 如申請專利範圍第15項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其係呈射出模製物件形式。

17. 如申請專利範圍第16項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其係使用韓特雷伯卡勒奎斯儀器於6.25 X 87.5 X 162毫米試驗件測量，該試驗件係使用80°F(27°C)工具，射出模製機料桶溫度於噴嘴為220°C及於進料喉為190°C，由進料喉至噴嘴具有遞增溫度輪廓資料，於25.4毫米/秒射出速度，及模具內停留時間110秒經射出模製。

18. 如申請專利範圍第17項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其具有濁度值不大於10%。

19. 如申請專利範圍第14項之熱塑性聚胺甲酸酯彈性體，其係呈擠塑物件形式。