

# 公告本

399067

申請日期	85.1.29
案 號	85101052
類 別	2086118/50

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明名稱	中 文	可吹塑之剛性熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂
	英 文	BLOW-MOLDABLE RIGID THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESINS
二、發明人	姓 名	(1)蓋里 S. 米斯特利 (2)庫安 J. 王 (3)賓傑敏 S. 愛利克 (4)史蒂芬 R. 歐瑞尼
	國 籍	美 國
	住、居所	(1)美國德州蘇格蘭市海蘭斯道2931號 (2)美國德州傑克森湖市薄荷道111號 (3)美國德州聯盟市哥羅尼歐道2297號 (4)美國德州休斯頓市湯奧克斯道2227號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號
	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 ( 地區 ) 申請專利，申請日期： 1995, 1, 30 案號： 08/380, 767 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

本發明係關於可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂及其製法。

若吹塑級剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂(RTPUs)如艾索柏拉特(ISOPLAST)工程熱塑性樹脂可比較目前樹脂獲得充份增高的熔體強度，則此種樹脂可能有廣大市場。典型用於促進聚合反應形成RTPUs之觸媒也可於尋常用於吹塑反應之溫度促成解聚合。此種解聚合導致熔體強度減低，此乃吹塑級RTPUs不期望者。

Laughner於美國專利5,094,806描述一種經由加入少量氟化烯烴聚合物或共聚物及選擇性加入耐衝擊改質劑改良多種熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之熔體強度之方法。不幸此種氟化聚合物昂貴且略為難以處理。

因此希望提供一種價廉且容易比擬放大的可吹聚RTPU

。本發明為一種可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯組合物，包括一種具有 $T_g$ 大於 $50^{\circ}\text{C}$ 之熱塑性聚胺甲酸酯樹脂，一種可失活化觸媒，及一種可失活化觸媒之失活化劑。

另一態樣中，本發明為一種製備具有 $T_g$ 大於 $50^{\circ}\text{C}$ 之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，該方法包括具有分子量不大於300之二醇鏈延長劑；選擇性分子量於500至8000範圍之高分子量二醇；二異氰酸酯其中 $\text{NCO}/\text{OH}$ 當量比係於0.95:1至1.05:1之範圍；足量可失活化觸媒俾催化 $\text{NCO}$ 基與 $\text{OH}$ 基間之反應而形成胺甲酸酯基；及於足量觸媒之潛在失活化劑存在下俾抑制胺甲酸酯基之解聚合反應存在下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

## 五、發明說明( 2 )

進行反應。

又另一態樣中本發明為一種製備具有Tg大於50℃之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，包括下列步驟：

a) 具有分子量不大於300之二醇鏈延長劑；選擇性分子量於500至8000範圍之高分子量二醇；二異氰酸酯其中NCO/OH當量比係於0.95:1至1.05:1之範圍；足量可失活化觸媒俾催化NCO基與OH基間之反應而形成胺甲酸酯基共同進行反應；及

b) 加入足量觸媒之活性失活化劑俾抑制胺甲酸酯基之解聚合反應。

本發明之可吹塑組合物可用於生產多種模塑件或成形件，如瓶及其它容器，及運輸與用品產業用之組件。

此處使用PTPU一詞表示具有Tg(玻璃轉變溫度)至少50℃之剛性熱塑性聚胺甲酸酯。RTPU含有衍生自二異氰酸酯與分子量不超過300之二醇鏈延長劑反應之硬段。RTPU之硬段含量更高而可生產具有Tg大於50℃之樹脂且較佳占RTPU由75，更佳由90至100重量%。

較佳二異氰酸酯包含芳族，脂族及環脂族二異氰酸酯及其組合。較佳二異氰酸酯之代表例於美國專利4,385,133；4,522,975；及5,167,899。更佳二異氰酸酯包含4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷，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，1,5-伸禁基二異氰酸酯，3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二異氰酸酯，4,4'-二異氰酸基二環己甲烷，及2,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

4-伸甲苯基二異氰酸酯或其混合物。更佳為4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷及4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷。最佳為4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷。

較佳鏈延長劑為伸乙基二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，二伸乙基二醇，四伸基二醇，新戊二醇，1,4-環己烷二甲醇，1,4-貳脛乙基氫醌及其混合物。更佳鏈延長劑為1,4-丁二醇，1,6-己二醇及1,4-環己烷二甲醇及其混合物。

RTPU可選擇性含有衍生自分子量由500，較佳由1000及更佳由1500至8000，較佳至6000及更佳至5000之高分子量二醇。高分子量二醇段組成RTPU之夠低分量，因此RTPU之Tg高於50℃。較佳高分子量二醇段占RTPU由25及更佳由10至0重量%。

高分子量二醇較佳為聚酯二醇或聚醚二醇或其組合。較佳聚酯二醇及聚醚二醇之範例包含聚己內酯二醇，聚氧伸乙基二醇，聚氧伸丙基二醇，聚氧四亞甲基二醇，聚伸乙基己二酸酯，聚伸丁基己二酸酯，聚伸乙基-伸丁基己二酸酯及聚(亞甲甲基碳酸酯二醇)或其組合。

NCO/OH此由0.95:1，較佳由0.975:1，更佳由0.985:1至1.05:1，較佳至1.025:1及更佳至1.015:1。

本發明方法可於可失活化觸媒存在下進行。可失活化觸媒一詞用於表示任一種可促進異氰酸基與OH基反應形成胺甲酸酯鍵連之觸媒，及可藉觸媒之失活化劑淬熄且使其變成失活性之觸媒，因此胺甲酸酯鍵連之解聚合受到抑制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(4)

及因此改良熔體強度。可失活化觸媒範例包含以 $\text{Sn}^{+2}$ 及 $\text{Sn}^{+4}$ 為主的有機錫觸媒如辛酸亞錫及二甲錫二硫醇，以辛酸亞錫為特性。

觸媒用量係足夠催化得自聚異氰酸酯之NCO基與得自鏈延長劑或高分子量二醇之OH基間之反應。較佳觸媒量以聚異氰酸酯，鏈延長劑及高分子量二醇之重量為準，係於由0.01，較佳由0.02及最佳由0.05至2，更佳至1及最佳至0.5重量%之範圍。

觸媒之失活化劑可加入含反應物（亦即二異氰酸酯，鏈延長劑，可失活化觸媒及選擇性高分子量二醇）或聚合物或由聚合物形成之預聚物混合物，添加條件為可生產具有改良之熔體強度之RTPU者。較佳觸媒之失活化劑係呈潛在形加至含反應物之混合物。潛在一詞用於此處表示一種最初保護不會失活化觸媒之失活化劑。此種潛在失活化或延遲失活化例如可藉將失活化顆粒包膠於軟聚合物保護介質如具有 $T_g$ 小於 $25^\circ\text{C}$ 之熱塑性聚胺甲酸酯達成。

潛在失活化劑較佳連同反應物一起饋送通過反應區段，較佳反應擠塑劑，更佳共同旋轉自行抹除之雙螺桿擠塑劑，此處當反應進展至聚合物反應時放熱及高黏度使軟聚合物被膜開始熔化的程度時釋放出失活化劑。如此形成的可吹塑RTPU丸粒含有失活化觸媒。

另外潛在觸媒也可與已經擠塑的RTPU聚合物或預聚物乾式摻混，較佳呈丸粒摻混。當使用乾式摻混法時，可失活化觸媒仍然具有活性直到RTPU聚合物或預聚物與潛在觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

## 五、發明說明(5)

媒之混合物被吹塑為止。

失活化劑也可於聚合反應開始後呈活性形添加，例如於反應擠塑劑下游經過通風口添加。

失活化劑用量足夠抑制胺甲酸酯鍵連之解聚合反應，因此改良樹脂之熔體強度。較佳觸媒之失活化劑用量基於聚異氰酸酯，鏈延長劑及高分子量二醇之重量，係於0.05，更佳0.1及最佳0.3至5，較佳2及最佳1重量%之範圍。

觸媒之失活化劑範例包含酸如磷酸；亞磷酸酯，如聚(二伸丙基二醇)苯基亞磷酸酯，二異辛基亞磷酸酯，二硬脂基亞磷酸酯，二月桂基亞磷酸酯，參壬基苯基亞磷酸酯及參苯基亞磷酸酯；及抗氧化劑金屬失活化劑如封阻的酚系聚胺，封阻的酚系肼，及封阻的酚系羧醯胺。金屬失活化劑之代表例包含1,2-貳(3,5-二第三丁基-4-羥-氫桂皮醯基)肼(亦各伊干諾可司(IRGANOX)MD-1024金屬失活化劑，Ciba-Geigy商品名)及2,2'-羧醯胺基-貳乙基3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯(亦名諾加得(NAUGARD)XL-1高性能酚系抗氧化/金屬失活化劑，Uniroyal化學公司商品名)。以1,2-貳(3,5-二第三丁基-4-羥-氫桂皮醯基)肼為較佳失活化劑。

交聯劑較佳加至混合物俾進一步改良熔體強度。交聯劑為具有官能度大於2或較佳官能度3或4之高分子量多元醇或多胺。範例包含以聚伸丙基氧化物為主的聚醚三醇，以聚伸丙基氧化物為主的聚醚四醇，及以聚丙基氧化物為主的聚醚三胺。交聯劑以夠高濃度添加俾改良熔體強度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

## 五、發明說明( 6 )

，但又夠低而可避免膠凝，較佳添加濃度係於0.005，更佳0.01至0.1更佳0.05當量／當量鏈延長劑之範圍。交聯劑之分子量典型係於250，更佳500至1000，更佳750之範圍。較佳交聯劑為以聚伸丙基氧化物為主的聚醚三醇如伏若諾(VORANOL)2070三醇及伏若諾2025三醇(陶氏化學公司商品名)。

本發明之RTPU可藉任何適當方法製備，但最佳係藉連續單次射出方法製備，其中二異氰酸酯，鏈延長劑，可失活化觸媒，觸媒之潛在失活化劑，交聯劑及選擇性之高分子量二醇首先饋進其中並於混合裝置內混合，例如共同旋轉自行抹除的雙螺桿擠塑劑。短時間後典型地少於一分鐘進料經由加熱區段輸送及聚合。

此處揭示之本發明也可於無此處特別揭示之成份存在下實施。

### 艾索柏拉特工程熱塑性樹脂之熔體強度之測定程序

艾索柏拉特101E工程熱塑性樹脂利用熔體強度試驗評估吹塑性，其中樹脂之乾燥拉力棒懸掛於200℃烘箱內5分鐘。砝碼搭接於棒上且呈懸吊砝碼之函數測量長度的變化(%伸長率)。%伸長率最小之樣品驗證熔體強度最高，因此吹塑性最佳。表1舉例說明觸媒失活化劑(伊干諾可司MD-1024)，交聯劑(伏若諾2070三醇)，或其組合對於使用以 $\text{Sn}^{+2}$ 為主的觸媒(辛酸亞錫)或 $\text{Sn}^{+4}$ 為主的觸媒(二甲錫二硫醇)製備之樹脂之熔體強度的影響。失活化劑為30%活性，包膠於佩雷伸(PELLETHANE)聚胺甲酸酯彈性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

切

## 五、發明說明(7)

體(陶氏化學公司商品名)內。

表 1

艾索柏拉特 101E 工程熱塑性樹脂於 200°C 之熔體強度試驗

實 例	觸 媒	失活化劑 2	交聯劑 3	負 載 (g)	伸長 (%)
1	0.06% UL-22	0.6%	-	4	16
				14	44
2	0.06% 辛酸亞錫	-	0.02	34	13
				84	31
				114	50
3	0.06% 辛酸亞錫	0.3%	0.015	65	0
				115	6
				165	6
4	0.06% 辛酸亞錫	0.1%	-	66	7
				106	13
				156	24
比較例 A	0.06% UL-22	-	-	4	100
比較例 B	0.06% 辛酸亞錫	-	-	4	0
				34	16
				64	34

1. FOMREZ UL-22 (Witco 公司商品名) 為以二甲錫二硫醇為主的觸媒。
2. 基於樹脂重量，伊干諾可司 MD-1024 之重量 %。
3. 樹脂內每當量己二醇之伏若諾 2070 三醇當量數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 可吹塑之剛性熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂 )

一種具有改良熔體強度之剛性熱塑性聚胺基甲酸酯可經由於胺基甲酸酯鍵結形成開始後失活化聚合物之觸媒而製備。觸媒之失活化可使用觸媒之潛在失活化劑或活性失活化劑完成。又將交聯劑加至反應混合物可提供熔體強度之更大改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： BLOW-MOLDABLE RIGID THERMOPLASTIC POLYURETHANE RESINS )

A rigid thermoplastic polyurethane with improved melt strength can be prepared by deactivating the catalyst for the polymer subsequent to the onset of urethane bond formation. Catalyst deactivation is accomplished either with a latent deactivator for the catalyst, or an active deactivator. The further addition of a crosslinker to the reaction mixture can provide an even greater improvement of melt strength.



訂

線

六、申請專利範圍

修正  
年月日  
補充

第 85101052 號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年4月

1. 一種可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其包括一具有  $T_g$  大於  $50^\circ\text{C}$  之熱塑性聚胺甲酸酯樹脂，一  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒，及一  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒之失活化劑，

其中該觸媒之失活化劑係選自封阻酚系胍類及封阻酚系羧醯胺類，且該  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒濃度基於樹脂重量為 0.01 至 2 重量 %。

2. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其含有衍生自聚伸丙基氧化物三醇，聚伸丙基氧化物四醇，聚伸丙基氧化物三胺或聚伸丙基氧化物四胺之至少一段。

3. 如申請專利範圍第 2 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其相對於每當量剛性熱塑性聚胺甲酸酯之二醇鏈延長劑段，包括 0.005 至 0.1 當量之具有分子量於 250 至 1000 之範圍且係衍生自以聚伸丙基氧化物為主之聚醚三醇之段。

4. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒為辛酸亞錫。

5. 如申請專利範圍第 4 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該辛酸亞錫濃度基於樹脂重量為 0.01 至 1 重量 %。

6. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該觸媒之失活化劑濃度基於樹脂重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

六、申請專利範圍

修正  
年月日  
補充

第 85101052 號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年4月

1. 一種可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其包括一具有  $T_g$  大於  $50^\circ\text{C}$  之熱塑性聚胺甲酸酯樹脂，一  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒，及一  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒之失活化劑，

其中該觸媒之失活化劑係選自封阻酚系胍類及封阻酚系羧醯胺類，且該  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒濃度基於樹脂重量為 0.01 至 2 重量 %。

2. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其含有衍生自聚伸丙基氧化物三醇，聚伸丙基氧化物四醇，聚伸丙基氧化物三胺或聚伸丙基氧化物四胺之至少一段。

3. 如申請專利範圍第 2 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其相對於每當量剛性熱塑性聚胺甲酸酯之二醇鏈延長劑段，包括 0.005 至 0.1 當量之具有分子量於 250 至 1000 之範圍且係衍生自以聚伸丙基氧化物為主之聚醚三醇之段。

4. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒為辛酸亞錫。

5. 如申請專利範圍第 4 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該辛酸亞錫濃度基於樹脂重量為 0.01 至 1 重量 %。

6. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該觸媒之失活化劑濃度基於樹脂重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

修正  
補充

## 六、申請專利範圍

量為 0.1 至 5 重量 %。

7. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該觸媒之失活化劑為 1,2-貳(3,5-二第三丁基-4 羥-氫桂皮醯基)胼或 2,2'-羧醯胺基-貳-乙基 3-(3,5-二第三丁基-4 羥苯基)丙酸酯。
8. 一種製備具有 Tg 大於 50°C 之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，該方法包括令具有分子量不大於 300 之二醇鏈延長劑；基於總反應物的量，至多 25 重量 % 之分子量 500 至 8000 範圍之高分子量二醇；二異氰酸酯，其中 NCO/OH 當量比係於 0.95:1 至 1.05:1 之範圍；及一足以催化 NCO 基與 OH 基間之反應之量的辛酸亞錫起反應，而形成胺甲酸酯基；及係於足以抑制胺甲酸酯基之解聚合反應之量的觸媒潛在失活化劑存在下。
9. 一種製備具有 Tg 大於 50°C 之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，包括下列步驟：
  - a) 在足以催化 NCO 基與 OH 基間之反應之量的  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒存在下，令具有分子量不大於 300 之二醇鏈延長劑；選擇性分子量於約 500 至 8000 範圍之高分子量二醇；與二異氰酸酯起反應，其中 NCO/OH 當量比係於 0.95:1 至 1.05:1 之範圍，而形成胺甲酸酯基；及
  - b) 加入足以抑制胺甲酸酯基之解聚合反應之量的觸媒之活性失活化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

修正  
補充

## 六、申請專利範圍

量為 0.1 至 5 重量 %。

7. 如申請專利範圍第 1 項之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯，其中該觸媒之失活化劑為 1,2-貳(3,5-二第三丁基-4 羥-氫桂皮醯基)胼或 2,2'-羧醯胺基-貳-乙基 3-(3,5-二第三丁基-4 羥苯基)丙酸酯。
8. 一種製備具有 Tg 大於 50°C 之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，該方法包括令具有分子量不大於 300 之二醇鏈延長劑；基於總反應物的量，至多 25 重量 % 之分子量 500 至 8000 範圍之高分子量二醇；二異氰酸酯，其中 NCO/OH 當量比係於 0.95:1 至 1.05:1 之範圍；及一足以催化 NCO 基與 OH 基間之反應之量的辛酸亞錫起反應，而形成胺甲酸酯基；及係於足以抑制胺甲酸酯基之解聚合反應之量的觸媒潛在失活化劑存在下。
9. 一種製備具有 Tg 大於 50°C 之可吹塑剛性熱塑性聚胺甲酸酯樹脂之方法，包括下列步驟：
  - a) 在足以催化 NCO 基與 OH 基間之反應之量的  $\text{Sn}^{+2}$  觸媒存在下，令具有分子量不大於 300 之二醇鏈延長劑；選擇性分子量於約 500 至 8000 範圍之高分子量二醇；與二異氰酸酯起反應，其中 NCO/OH 當量比係於 0.95:1 至 1.05:1 之範圍，而形成胺甲酸酯基；及
  - b) 加入足以抑制胺甲酸酯基之解聚合反應之量的觸媒之活性失活化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線