

公 告 本

申請日期	86 年 6 月 11 日
案 號	86108044
類 別	Co & G 18/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

464665

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	彈性體組合物及用以製造彈性體組合物之方法
	英 文	Elastomeric compositions and a process to produce elastomeric compositions
二、發明 創作人	姓 名	(1) 艾維那許·蓋凱瑞 Gadkari, Avinash Chandrakant (2) 吉拉德·范哈倫 Vanhaeren, Gerard Marie
	國 籍	(1) 美國 (2) 比利時
住、居所	住、居所	(1) 美國德州·休士頓羅斯布蘭屈廣場一三八二七號 13827 Rosebranch Court, Houston, TX 77059 U.S.A.
	住、居所	(2) 比利時瑞克森薩特威克斯柴明黑爾皮六十三號 Vieux Chemin de L'Helpe 63, 1332-Rixensart Belgium
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 艾克頌化學專利公司 Exxon Chemical Patents Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國德州77520海灣鎮海灣大道5200號 5200 Bayway Dr. Baytown TX 77520, USA
代 表 人 姓 名	代 表 人 姓 名	(1) 班·卡登海德 Cadenhead, Ben Chandler

裝 訂 線

五、發明說明(1)

本發明以1996, 6月10日歸檔之Provisional Application USSN 60 / 019556為基礎。

發明領域

本發明有關自異一烯烴和對位甲基苯乙烯之彈性共聚物製造彈性組合物，以及製造此組合物之方法。本發明彈性組合物含有一或多種含可與異氰酸酯反應之多官能基彈性體，一或多種聚異氰酸酯化合物及一或多種含可與異氰酸酯反應之多官能基共反應化合物之反應產物。

發明背景

以異氰酸酯為底之聚合物產物，特別是聚胺甲酸酯，聚脲和聚醯胺，通常作為塗料，黏合劑，彈性體，纖維和泡沫。此等聚合物產物分為具有堅硬和柔軟部份之分段嵌段共聚物。該堅硬部份通常為胺酯，脲和／或醯胺基之半結晶或非晶相聚合異氰酸酯衍生物部分。此等堅硬部份被認為分段嵌段共聚物之主要承載組份。該柔軟部份係撓性聚合材料，其提供該分段嵌段共聚物耐衝擊性。該分段嵌段共聚物之最終形態顯示介於堅硬部份和柔軟部份之微相分離，其係因柔軟部份和堅硬部份為化學鍵結，但熱動態不相容之故。

最常使用之柔軟部份先質，彈性體諸如聚醚和聚酯，其主幹具有氧。含有此等柔軟部份之分段共聚物對於氧化劑和／或水解降解敏感，而且抗陳化性差。已使用疏水材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（2）

料諸如羥基末端之聚丁二烯製備聚胺甲酸酯及聚脲。然而，因為此等疏水彈性體主幹存在雙鍵之故，其抗氧化及抗熱性極差。

美國專利 5,162,445 號揭示異丁烯—共—對位甲基苯乙烯與多種親核試劑（包括二乙醇胺）多官能化形成每個多官能化苯乙烯部分具有二個羥基。

二異氰酸酯已用作異丁烯和苯乙烯粗共聚物，如 EP-A 2-0 325 997 與 EP-A 2-0 238 001 所述。部分該苯乙烯部分係經羧酸衍生物，而後以胺基醇改良，以促進與異氰酸酯固化。EP-A 2-0 325 997 和 EP-A 2-0 238 001 揭示分子量為 700 至 200,000 之聚合物二異氰酸酯熟化。不過，此等揭示並未討論將異氰酸酯與共反應物併用以製得分段共聚物。

需要發展一種分段嵌段共聚組合物，其具有聚合異氰酸酯衍生物部分諸如聚胺甲酸酯，聚脲或聚醯胺材料以及其它異氰酸衍生物之強度和承載特性，並具有來自彈性體之撓性和耐衝擊性。若該彈性體抗氧化降解或陳化，而且具有高度水解安定性和耐熱性則更為所需。若該彈性體可與聚合異氰酸酯衍生物部分高度化學鍵結者亦為所需。

發明摘要

本發明有關具有 4 至 7 之異單烯烴及與聚合異氰酸酯

五、發明說明（3）

衍生物交聯之對位烷基苯乙烯共聚物之彈性體組合物，以及製造該組合物之方法。本發明彈性組合物係由一或多種具有可與異氰酸酯反應之多官能基單體彈性體，一或多聚異氰酸酯化合物及一或多種該彈性體以外且亦具有可與異氰酸酯反應之多官能基之共反應化合物，不過該共反應化合物與彈性體之多官能基反應性小或無反應性為佳。

該彈性體組合物係使多官能化彈性體（含有可與異氰酸酯反應之官能基）與該聚異氰酸酯化合物和共反應化合物反應製備。該聚異氰酸酯化合物與共反應化合物反應形成聚合異氰酸酯衍生物堅硬部份。該聚異氰酸酯化合物與多官能化彈性體之官能基反應形成堅硬部份對彈性體主幹之化學鍵結。此等化學鍵結造成堅硬部份接枝於彈性體和／或使該彈性體交聯。

發明詳述

製備本發明組合物之原材料包括：官能化彈性體，聚異氰酸酯化合物以及一種共反應化合物。除了此等主要組份之外，該組合物可選擇性含有一般該橡膠化合技藝用之觸媒和各種添加劑與填料。

具體化實例之一中，該官能化彈性體係由經鹵化彈性體之鹵素親核取代與含有可與異氰酸酯反應官能基之親和化合物製備。較佳之親核化合物係經由該鹵素之親核取代而黏附於鹵化彈性體後，僅有一個基團與異氰酸酯反應者。

五、發明說明（4）

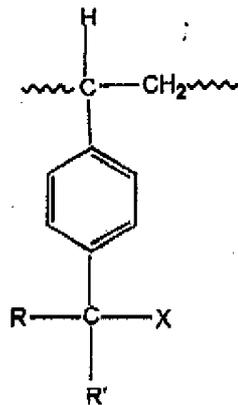
較佳之鹵化彈性體係 C₄ 至 C₇ 異單烯烴與對位烷基苯乙炔（I-PAS）共聚物之含鹵素共聚物。就彈性共聚產物而言，對烷基苯乙炔部分範圍可自佔該共聚物大約 0.5 重量百分比至大約 50 重量百分比，自大約 1 至大約 25 重量百分比為佳，自大約 2 至大約 20 重量百分比更佳。該共聚物之鹵素含量自大約 0 至大約 10 重量百分比，自大約 0.1 至大約 7.5 重量百分比為佳，自大約 0.2 至大約 5 重量百分比更佳，自大約 0.5 至大約 2 重量百分比更佳。該鹵素以溴，氯或其混合物為佳，以溴較佳。特佳之共聚物包括自大約 5 至大約 10 重量百分比對位烷基苯乙炔，以及自大約 1 至大約 2 重量百分比鹵素，例如溴。

較佳異單烯烴係異丁烯。較佳對位烷基苯乙炔是對位甲基苯乙炔。較佳 I-PAS 共聚物之數量平均分子量（M_n）至少大約 25,000，至少大約 30,000 為佳，至少大約 60,000 更佳，至少大約 80,000 最佳。該共聚物之重量平均分子量（M_w）對數量平均分子量（M_n）比率，即 M_w / M_n 最好少於大約 6，少於大約 4 為佳，少於大約 2.5 更佳，大約 2 最佳。以此等特定單體聚合製得之溴化 I-PAS 共聚物產生具有大致均勻組合分佈之共聚物。此等 I-PAS 共聚物係由凝膠滲透層析法（GPC）測定，分子量分佈窄，而且為大約均勻之組合分佈，或者組合均勻性遍及整個分子量範圍。至少 95 重量百分比之 I-PAS 共聚物產物具有含量大

五、發明說明(5)

約 10 重量百分比內之對位烷基苯乙炔，在大約 7 重量百分比以內為佳，其係就全體組合物而言之平均對位烷基苯乙炔含量，至少 97 重量百分比共聚物產物具有含量在大約 10 重量百分比以內之對位烷基苯乙炔，在大約 7 重量百分比之內更佳，其係就整體組合物而言之平均對位烷基苯乙炔含量。此等 I-PAS 共聚物本質上為無序共聚物，諸如任何特定聚合物鏈上之對位烷基苯乙炔和異烯烴單位本質上經由該鏈而無序分佈。

本發明實務適用之含鹵素共聚物具有大致均勻之組合分佈，而且包括對位烷基苯乙炔部分，其由化學式表示：



其中 R 與 R' 分別選自鹵素與烷基，該烷基具有 1 至 5 個碳原子，且 X 係鹵素，選自溴，氯和其混合物為佳，以溴更佳。此等 C₄ 至 C₇ 異單烯烴和對位烷基苯乙炔之含鹵素共聚物之詳細說明及製造此等共聚物方法之說明揭示於美國專利 5,162,445 號，其於本文中作為參考美國專利實務之目的用。

本發明使用之共聚物一般包括所有選出部分之異烯烴對對位烷基苯乙炔組份比率大致相同者。無序分佈之鹵化

五、發明說明(6)

對位烷基苯乙烯單烯會造成聚合異氰酸酯衍生物部分之鍵結位置沿著 I - P A S 共聚物主幹及遍佈最終組合物無序分佈。該主幹主要由具有 4 至 7 個碳原子之異烯烴以及無序分佈之對位烷基苯乙烯基組成。該聚合物主幹完全飽和而且高度疏水性。因此等特性之故，以該 I - P A S 共聚物和聚合異氰酸酯衍生物部分之化學鍵結混合物為底質之組合物與先前技藝相較，改善氧化安定性，熱安定性與水解安定性。

本說明與附文申請專利範圍中與異氰酸酯衍生物部分併用之「聚合」意指類聚合或具有類似聚合物之重複單位。關於此點，其係包括二或多種重複單位之任何部分。例如，二胺酯部分包括在「聚合異氰酸酯衍生物部分」一辭中。「聚異氰酸酯」就本說明與附文申請專利範圍目的而言，係定義為含有二或多個異氰酸酯基之異氰酸酯化合物。

因為主幹聚異丁烯部分獨特微結構之故，本發明產物之彈組合物具有良好阻尼性質與低透氣性。此外，沿著聚合物主幹合併所需之官能度可輕易克服 telechelic 末端官能非定量性質之問題。本發明使用之 I - P A S 共聚物促進沿著聚合物主幹引入任何數量之官能基。每個主幹具有二或多個官能基較佳，以確使該共聚物與聚合異氰酸酯衍生物部分，諸如聚胺甲酸酯，聚脲，聚鹽胺或其混合物之化學鍵結。

鹵化作用後，以含有可與異氰酸酯反應之官能基親核試劑作該鹵素之親核取代係較佳製備本發明適用之官能化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

彈性體方法。必須了解任何可產生具有飽和主幹和含有可與異氰酸酯官能基反應之側官能基的任何方法均在本發明範圍內。

使用之親核試劑反應性與反應條件可依本技藝已知方式變化。較佳具體化實例中，該親核取代反應最好在溫度大約 0 °C 至大約 200 °C 進行，自大約 10 °C 至大約 150 °C 更佳，其受該親核試劑，基底聚合物及官能化產物聚合物之熱安定性限制。反應時間係得使親核取代反應耗盡彈性體聚合物之鹵化苯乙烯共聚物之親電子位或親核試劑，通常自大約 30 秒至大約 1 週，以 5 分鐘至大約 24 小時為佳。

較佳溶劑係飽和 C₄ - C₇ 烴，鹵化烴或四氫呋喃 (THF)。通常必須於親核取代反應期間添加多極共溶劑，諸如 C₁ - C₄ 醇，以溶解該親核試劑並提供親核取代反應之溶劑合作用之安定作用。就整個組合範圍之基底聚合物而言，芳族溶劑諸如苯，甲苯和氯苯係較佳者，並提供多種親核取代反應之反應介質。

另外有關製造此等官能化共聚物方法之資料見美國專利 5,162,445 號，其於本文提出以參考美國專利實務之目的。

附於彈性體 I - P A S 共聚物之官能基係任何可與異氰酸酯反應之基團，最好為羥基，胺，和 / 或羧基，以羥基更佳。適用含有羥基之親核試劑係含有一級胺基或二級胺基之脂族胺基醇，諸如乙醇胺，二乙醇胺，二異丙醇胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

， 2 - (甲基胺基) 乙醇， 2 - (乙基胺基) 乙醇。以含有二級胺基之脂族胺基醇為佳。其它適用之含羥基親核試劑係烷基銨和 / 或金屬酚鹽，諸如 2 - (羥基乙氧基) 酚，苄基醇酚鹽或羧酸鹽。較佳之含胺基親核試劑係脂族或環脂族胺，諸如丙胺，丁胺，己胺或環己胺。其它適用之含胺基親核試劑係烷基銨 / 金屬酚鹽或羧酸鹽。較佳含羧基親核試劑係烷基銨和 / 或二羧酸之金屬一羧酸鹽，諸如琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，酞酸之四甲基，四乙基，四丁基，一羧酸銨。具體化實例之一中，自官能化共聚物垂側之官能基數量最好在該官能化共聚物之 0.1 至 5 莫耳百分比範圍，以 0.2 至 2 莫耳百分比為佳，0.3 至 1.5 莫耳百分比更佳。該官能化共聚物之鹵素含量最好少於官能化共聚物之 2 莫耳百分比，少於 1 莫耳百分比更佳，少於 0.1 莫耳百分比甚佳，少於 0.01 莫耳百分比最佳。

本發明使用之官能化單體亦可由其它方法製備，例如 (但不受限於) 1996 年 4 月 5 日入檔之 U . S . S . N 08 / 628, 416 所揭示之含烷基苯乙烯共聚物之氧化官能化作用，以及 1995 年 5 月 19 日入檔之 U . S . S . N . 08 / 444, 950 揭示之藉由金屬化使共聚物官能化，此揭示。係於本文中提出作為參考美國專利實務目的用。

聚異氰酸酯化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

本發明適用之聚異氰酸酯化合物係多官能基異氰酸酯化合物，以有機異氰酸酯化合物為佳，其含有2至4個異氰酸酯基，最好係2個異氰酸酯基。較佳有機異氰酸酯包括（但不受限於）脂族二異氰酸酯，環脂族二異氰酸酯及芳族二異氰酸酯。脂族二異氰酸酯係三伸甲基，四伸甲基，五伸甲基，六伸甲基及十二伸甲基二異氰酸酯。環脂族二異氰酸酯之實例係1,4-二異氰酸酯-環己烷，3-異氰酸-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯（亦稱為異佛爾酮二異氰酸酯），及4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。芳族二異氰酸酯實例係甲苯二異氰酸酯，二甲苯二異氰酸酯，苯二異氰酸酯，4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯，及萘二異氰酸酯。上述有機聚異氰酸酯中，以脂族和環脂族有機聚異氰酸酯較佳。

亦可使用聚合聚異氰酸酯，諸如含有異氰酸酯之二聚物或三聚物者。特別是，諸如含有甲苯二異氰酸酯或3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯之二聚物或三聚物之聚合聚異氰酸酯。此種二聚化合物含有uretidinedione基，而該三聚化合物含有三異氰酸酯基，其係由異氰酸酯之二聚或三聚作用製得。聚合聚異氰酸酯諸如甲苯二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯之二聚物，三聚物，五聚物亦適用。

本發明實際使用之聚異氰酸酯可為自由或嵌段異氰酸酯。就本說明及附文申請專利範圍目的而言，嵌段異氰酸酯係聚異氰酸酯化合物與異氰酸酯劑之加成物，異氰酸酯

五、發明說明 (10)

基與嵌段基等莫耳量。未嵌段之異氰酸酯係 - N C O 基，其係因熱引發之反應自嵌段劑中釋放出來。

一般嵌段劑係含有活性氫原子之化合物，諸如以酚，內醯胺，醇，硫醇，醯亞胺，咪唑，胺，脲，胺基甲酸鹽，脲，亞硫酸鹽，及活性甲烯，例如二甲基丙二酸鹽，乙基乙醯醋酸酯，乙醯基丙酮酯等。此外，適用之異氰酸酯嵌段劑一般為單官能基，含酸性氫化合物，或者含活性甲烯化合物，其可反應成異氰酸酯基，而且其可自該異氰酸酯官能在介於 100° 與 200°C 溫度下去嵌段。適用之嵌段劑係例如脲底質，諸如丙酮脲，甲基乙基酮脲，環己烷脲，內醯胺底質，諸如 ϵ -己內醯胺， δ -戊內醯胺， γ -丁內醯胺，酚底質，諸如酚，甲苯酚，第三丁酚，醯亞胺底質，諸如琥珀醯胺，酞醯胺，順式丁烯二醯胺，胺基甲酸酯底質，諸如苯基-N-苯基胺基甲酸酯，2-噁唑烷酮。適用之嵌段共聚物亦包括活性甲烯為底質之化合物，諸如二乙基丙二酸酯，乙基乙醯醋酸酯，甲基乙醯醋酸酯，乙醯基丙酮等。嵌段異氰酸酯係揭示於 Progress in Organic Coatings, 第3卷, 73-99頁 (1975) 及第9卷, 3-28頁 (1981), 由 Z.W. Wicks Jr. 著，本文提出以作為美國專利實務目的之參考。

低揮發性，高沸騰溫度嵌段劑係較佳者，如此於加熱和 / 或熟化時可使其揮發作用最小化。欲使用之嵌段劑種類亦可由其在既定熟化溫度下之未嵌段率表示之。例如，

五、發明說明 (11)

已知以脲為底質嵌段劑比酚底質劑在更低溫下未嵌段。本發明極適用之嵌段劑係 ϵ -己內醯胺。

特別適用之嵌段聚異氰酸酯 3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯 (亦稱異佛爾酮二異氰酸酯, 縮寫為 IPDI), 其含有 15 重量% 異氰酸酯, 所有異氰酸酯官能可與 ϵ -己內醯胺嵌段。此等化合物如美國專利 4,302,351 號所述, 於本文中提出以參考美國專利實務之目的。

共反應化合物

“共反應物”或“鏈延長物”相當小, 通常係二官能基分子。當於反應條件下併用該共反應物與聚異氰酸酯時, 其反應形成富含異氰酸酯部分之結構, 諸如胺脂, 脲或醯胺, 鏈延長物之另外資料見橡膠技術 15 章, Morton 著, 第 3 版, 1995。

具體化實例中, 該共反應化合物係任何低分子量化合物, 少於 1000 道耳吞, 含至少 2 或多個, 以 2 至 4 個為佳, 2 個可與異氰酸酯反應之官能基較佳。較佳官能基係羥基, 胺和羧基之一或其混合物。該共反應化合物最好選自官能基不與官能化彈性體之官能基反應之共反應物。較佳之共反應物係二醇, 二胺, 二羧酸, 混合官能度之化合物, 諸如胺基醇, 或者若存在混合物的話提出其混合物, 然後在所使用令該共反應化合物與異氰酸酯反應之條件下令個別共反應物彼此間不反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

該共反應物最好係低分子量短鏈醇，胺，胺基醇，二羧酸或其混合物，其係可與異氰酸酯反應，但是在所使用可使該共反應組合物與該聚異氰酸酯反應之條件下彼此不反應者。較佳共反應化合物具有自大約 60 至大約 500 之分子量，自大約 70 至大約 400 為佳，自大約 80 至大約 350 更佳，自大約 80 至大約 300 最佳。最佳醇類具有至少 2 個羧基，而且可具有 4 個以上。較佳之胺具有至少 2 個胺基，而且可具有 4 個以上。較佳胺基醇含有至少一個胺官能基和至少一個羥基，每個分子官能基總數可高達 4 個以上。

其它較佳具體化實例中，共反應物包括但不受限於乙二醇，1, 2-及 1, 3-丙二醇，1, 4-丁二醇，2-甲基-1, 3-丙二醇，新戊二醇，1, 4-雙(羥甲基)環己烷，環己烷二醇，二乙二醇，三乙二醇，二丙二醇及二丁二醇，己烷三醇，三羥甲基乙烷，三羥甲基丙烷，季戊四醇。亦可使用乙氧基化二醇或三醇，諸如乙氧基化三羥甲基丙烷。其係由多元醇烷氧基化製備，諸如甘油或山梨糖醇與氧化丙烯和氧化乙烯，其含至少二個羥端基，而且分子量介於大約 280 至大約 6000，其特徵係羥基數介於大約 25 至 600 mg KOH / g。本發明適用之聚醚多元醇係分子量低於 500 者。較佳之共反應物係低分子量非烷氧化多元醇，其形成之聚合物部分堅硬而且硬化，因該聚合物鏈中與聚異氰酸酯反應而形成高濃度胺酯基之故。亦可使用二或多種多元醇之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

方法

較佳具體化實例中，聚異氰酸酯與共反應物係加入攪拌下之官能化彈性體溶液中。任何官能化彈性體用之溶劑且不與異氰酸酯反應者均可使用。本發明適用溶劑係極性溶劑，諸如四氫呋喃 (T H F)，鹵化烴溶劑，諸如氯化甲烯，氯仿，氯苯等，或者非極性溶劑，諸如脂族，環脂族，及芳族烴溶劑。較佳烴溶劑係戊烷，己烷，環己烷，苯，甲苯及二甲苯。該溶劑用量係使該官能彈性體溶液之黏度不會過高，通常溶液黏度視彈性體分子量而定，在 2 至 50 % 之間。

可以任何順序或同時將共反應物和聚異氰酸酯加入官能彈性體溶液中。首先將聚異氰酸酯加入彈性體溶液為佳，選擇性含有觸媒，並使其於充分攪拌下反應。較佳之反應條件包括反應時間在 30 秒至 24 小時範圍內，1 分鐘至 5 小時為佳，大約 2 分鐘至大約 1 小時更佳，大約 10 分鐘至大約 30 分鐘最佳；反應溫度為 150 °C 以下，100 °C 以下較佳，80 °C 以下更佳，以在添加共反應物之前產生含有異氰酸酯官能基彈性體。混合加入該共反應物，並使該反應繼續 30 秒至大約 24 小時，自大約 1 分鐘至大約 10 小時為佳，自大約 2 分鐘至大約 5 小時更佳，自大約 10 分鐘至大約 4 小時最佳，溫度在 150 °C 以下，100 °C 以下較佳，80 °C 以下更佳。該溶液之黏度在反應期間逐漸增加。所需反應時間之後，當混合物黏度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（14）

增加固定，然後將該混合物送入模中或塗在表面，並蒸發該溶劑。該材料另外加熱至 50°C 至 120°C 以去除所有微量溶劑，產生一彈性組合物。本方法任一階段之反應壓力並無特殊限制，但是其通常為或接近大氣壓力，或者在壓縮或注模等應用下以更高壓力進行。

異氰酸酯基對可與異氰酸酯反應之全部官能基（包括在共反應物中和官能化單體中者）莫耳比率最好在大約 $0.9:1$ 至大約 $1.2:1$ 範圍內，自大約 $0.95:1$ 至大約 $1.1:1$ 為佳，自大約 $1:1$ 至大約 $1.05:1$ 更佳。

異氰酸酯基對官能化彈性體中可與異氰酸酯反應之官能基莫耳比最好至少 $10:1$ 為佳，至少 $5:1$ 更佳，至少 $20:1$ 最佳。

其它最佳具體化實例中，官能化單體，嵌段聚異氰酸酯及共反應物先混合，然後以高溫反應。使用嵌段聚異氰酸酯時，該異氰酸酯不與官能化單體或共反應化合物之官能基反應，直到組份混合物加熱至該嵌段異氰酸酯之非嵌段溫度以上為止。此使得該組份在習用橡膠混合設備，諸如Brabender[®]混合器或者雙輥橡膠磨中混合而不需添加劑。該官能化彈性體最好先加入各種橡膠化合添加劑，然後加入橡膠化合技藝中習用之填料，諸如例如，碳黑，黏土，矽石等。然後緩慢逐步加入該共反應物較佳，充分混合之並均勻分散該共反應物和其它組份，不需過量加熱。混合時間視使用之橡膠混合設備而定，但其通常自大約4

五、發明說明 (15)

至大約 10 分鐘可完成。最後加入嵌段聚異氰酸酯並繼續混合，通常大約 1 至大約 3 分鐘，確使其分散良好。在此混合步驟中，該組份必須加熱至不高於該嵌段異氰酸酯去嵌段溫度之明顯程度，以 160 °C 以下為佳，140 °C 以下更佳，130 °C 以下最佳。之後，該反應混合物送入加熱熟化模中，其中可進行聚異氰酸酯之去嵌段及官能單體與共聚物之反應。異氰酸酯去嵌段及反應之較佳溫度自 150 °C 至 200 °C，自 150 °C 至 190 °C 範圍內更佳，自 170 °C 至 180 °C 範圍內最佳。反應完成之溫度和時間可使用 Monsanto Oscillating Disc Rheometer 決定，該程序詳述於 ASTM D 2084，其於本文提出以參考美國專利實務目的。

當不存在溶劑混合時，該官能化彈性體，嵌段聚異氰酸酯及該共反應物係逐份混合並反應，如此該官能化彈性體含量自 70 至 95 重量百分比，佔該混合組份 80 至 90 重量百分比更佳。

亦可添加觸媒。用以增加異氰酸酯反應率或降低反應之適用觸媒包括但不受限於三級胺，諸如 1,4-二氮雜雙環〔2.2.2〕辛烷 (DABCO)，或者 N,N'-二烷基哌嗪，N,N'-二烷基六氫吡啶或含錫化合物，諸如二月桂酸二丁錫 (DBTDL)，辛酸亞錫或硫代羧酸二辛錫。

選擇性使用之觸媒適當用量包括觸媒對含於熟化劑中異氰酸酯之莫耳比自 0.01 至 0.3，自 0.05 至

五、發明說明 (16)

0 . 2 為佳。使用時，該觸媒可先與聚合物混合，或者作為最後添加之組份。

可於該聚合物中加入不同橡膠化合添加劑和填料。非限制實例包括填料，諸如碳黑，滑石，黏土，矽石，顏料等，未反應處理油及適用選擇性添加劑，包括抗氧化劑，抗靜電劑，加工促進劑，增塑劑等習用於橡膠化合技藝者。混合使用之順序及條件係本發明中已知者，主要作為完全且均勻分散聚合物溶液中組合物所有組份而不需加熱之目的用。

彈性體組合物

該共反應物與聚異氰酸酯反應形成聚合異氰酸酯衍生物，其含胺酯，脲，醯胺或此部分之二或多種混合物，較佳堅硬部份係聚胺甲酸酯，聚脲或聚醯胺。介於彈性體主幹和堅硬部份之化學鍵結係經由彈性體官能基與聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯之間的反應而發生。醇與異氰酸酯反應形成胺酯部分，胺與聚異氰酸酯反應形成脲部分，羧基與聚異氰酸酯反應形成醯胺部分。

以嵌段或自由聚異氰酸酯衍生物形成之彈性體組合物最好具有聚合異氰酸酯衍生物，其含量在大約 1 至大約 50 重量百分比範圍，在大約 5 至大約 40 重量百分比範圍內更佳，在大約 10 至大約 30 重量百分比範圍內最佳。

形成之彈性組合物最好含有在 50 至大約 99 重量百

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

分比範圍內之彈性體含量，在大約 20 至 95 重量百分比範圍內更佳，在 70 至大約 90 重量百分比範圍內最佳。

形成之彈性體組合物浸漬於 50 °C THF 至少 48 小時時至少有 70 重量百分比不可溶，至少 75 重量百分比不可溶為佳，至少 80 重量百分比不可溶更佳，至少 90 重量百分比不可溶甚佳，至少 95 % 不可溶最佳。

本發明彈性體組合物之聚合異氰酸酯部分以差別掃描量熱法 (D S C) 測量熔點 (T_m) 大於 100 °C 者為佳，大於 150 °C 更佳，大於 200 °C 最佳。

該彈性體組合物以 D S C 測得之玻璃化溫度 (T_g) 自大約 - 80 °C 至大約 0 °C，少於大約 - 25 °C 為佳，小於 - 40 °C 更佳，小於 - 50 °C 最佳。

本發明彈性體組合物於 0 °C 時以 Polymer Labs™ Mark II DMTA 儀器以 10 Hz 頻率測量，其動態張力模數大於 1 MPa，高至 1,000 MPa，高於 2 MPa 為佳，大於 4 MPa 更佳，大於 6 MPa 又更佳，大於 10 MPa 最佳。

除了彈性體，異氰酸酯和共反應物之外，分段 / 共聚物配方中用以形成彈性體組合物之其它化合物可包括觸媒和起泡劑。

本發明組合物顯示良好張力性質，而且在廣泛溫度範圍內保有動態機械性質。此等組合物所顯示之油潤脹性低，因此適用之抗油性質。此外，該彈性體共聚物之飽和經主幹改良聚酯類和聚醚類之氧化安定性和熱安定性。本發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

明使用之彈性體共聚物疏水性質亦使此等產物具有良好水解安定性。本發明其它適用特性係化合彈性體之阻尼高，而且膜或隔膜透氣性低。

此等物質適用於多種應用，諸如撓性泡沫，彈性體，塗層，膠黏劑，密封劑，隔膜，黏合劑等。最終用途應用包括絕緣材料，密封容器之襯裡，鞋底，陶器化合物或堅固阻尼板。

下列實施例在本發明範圍內。彈性體共聚物中之異烯烴和烷基苯乙烯單體可均勻佈及該共聚物，可者可為符合已知參數之單體混合物。該彈性體共聚物可為單一聚合物或彈性體共聚物之摻和物，其中每種摻和組份係該彈性體共聚物已知參數內之組份。該聚異氰酸酯和共反應化合物每一種阻份亦可均勻遍佈定義之化合物混合物中。

實施例

本發明實施例中用以合成聚合物 A，B，C，D 和 E 之原始含異丁烯聚合物係異丁烯，對位甲基苯乙烯 (PMS) 和溴代對位甲基苯乙烯 (BrPMS) 之共聚物。本發明實施例中使用三種等級合成該聚合物。等級 EDMX 89-1 和 EDMX 90-10 係 Exxon Chemical Europe, Inc. 及 Exxon Chemical Company (Houston, Texas) 所售，其商標為 EXXPROM™。本發明中使用之 EXXPROM™ 共聚物與聚合物 X 之組合物如表 I 所示。

五、發明說明 (19)

表 1
起始聚合物

共聚物	X	EDMX 89-1	EDMX 90-10
異丁烯, 莫耳%(wt%)	97.88(94.91)	97.47(93.93)	96.29(91.02)
對位甲基苯乙烯(PMS), 莫耳%(wt%)	1.53(3.12)	1.85(3.76)	2.51(5.0)
單溴PMS(BrPMS), 莫耳%(wt%)	0.59(1.97)	0.68(2.31)	1.2(3.98)
平均 M_w (GPC)	332,535	330,000	305,000
平均 M_n (GPC)	90,980	125,000	161,000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

合成聚合物 A

聚合物 A 係含有側羥基官能度之異丁烯 - 對位甲基苯乙炔 (I - P M S) 共聚物，其由使用 2 - (甲基胺基) 乙醇為親核試劑對共聚物 X 作親核取代製得。將 10 g 部分之聚合物 X 溶解於含 160 ml 甲苯和 30 ml 四氫呋喃 (T H F) 之溶劑混合物中。將該聚合物溶液於攪拌下加入含 0.71 g 之 2 - (甲基胺基) 乙醇 (9.45 莫耳 / 莫耳溴) 反應容器。該反應混合物維持介於 60 °C 與 65 °C 4 小時。然後將該聚合物沈澱於甲醇中復原之。該聚合物另外清洗純化，並於甲醇中捏和，完全去除未反應 2 - (甲基胺基) 乙醇，並於 60 °C 真空下乾燥。該聚合物不含單苄基溴，而且示於表 2 之分析結果顯示單苄基溴大致完全轉化為甲胺基乙醇官能度。

合成聚合物 B

聚合物 B 係含側羥基官能度之 I - P M S 共聚物，其係以同聚合物 A 之方法製得。將 5 g 部分共聚物 X 溶解於 50 ml T H F 中並加熱至介於 50 °C 與 55 °C。然後在攪拌狀態下添加 0.354 g 之 2 - (甲基胺基) 乙醇 (10 莫耳 / 莫耳 B r) 於該聚合物溶液中。該反應混合物維持於 50 °C 與大約 55 °C 之間 2 小時。復原該聚合物，乾燥並以聚合物合之方法純化。依 ^1H N M R 分析，製得之聚合物 B 不含單苄基溴。聚合物 B 之分析如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

合成聚合物 C

將 5 g 部分之 E M D X 89-1 共聚物溶解於含有 80 m l 甲苯和 20 m l T H F 之溶劑混合物中。攪拌之下將 0.561 部分之 2-(甲基胺基)乙醇 (12.7 莫耳 / 莫耳溴) 加入該聚合物溶液中。該反應混合物維持在 50 °C 與 55 °C 之間 2 小時。復原聚合物，乾燥，並以上述聚合物 A 之相同方法純化。依 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 分析，該聚合物不含單苄基溴。聚合物 C 之分析如表 2 所示。

合成聚合物 D

聚合物 D 係含有側二級胺官能度之共聚物，其係由共聚物 X 之苄基溴以烷基胺取代製得。將 5.0 g 部分之共聚物 X 溶解於 100 m l T H F 中，並於攪拌下將溶液加入含有 0.5 g 部分之正-己胺 (10 莫耳 / 莫耳溴) 之反應容器中。該反應混合物維持於 60 °C 與 63 °C 之間 15 小時。復原聚合物，乾燥，並以上述聚合物 A 之相同方法純化。依 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 分析，該聚合物不含單苄基溴。聚合物之分析如表 2 所示。

合成聚合物 E

聚合物 E 係具有側羥基官能度之 I - P M S 共聚物，其係以 2-(2-羥基乙氧基)酚鹽作為親核試劑對單苄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

基溴作親核取代製得。將 30 g EXXPROM™ EDMX 89-1 共聚物溶解於 525 ml 環己烷。在分離容器中，將 1.11 g 2-(2-羥基乙氧基)酚 (7.2 mmol, 每莫耳苯基溴為 2.05 莫耳) 溶解於 10 ml 四氫呋喃 (THF)，並於該溶液中加入 6.8 ml 之溴化四丁銨 (6.8 mmol, 每莫耳苯基溴佔 1.934 莫耳) 之 1 M 甲醇溶液。該混合物攪拌 15 分鐘，並加入 I-PMS 共聚物溶液劇烈攪拌之。以另外 65 ml THF 清洗該容器，並將洗液加入 I-PMS 共聚溶液中。該反應混合物加熱至介於 60°C 與 65°C，並維持該溫度 2-4 小時。然後在甲醇中沈澱該官能化聚合物。藉由清洗再純化該聚合物，並於甲醇中捏和以完全去除未反應之 2-(2-羥基乙氧基)酚鹽及氫氧四丁銨，然後於 80°C 真空乾燥。該聚合物不含單苯基溴，而表 2 整理 ¹H NMR 分析顯示單苯基溴大致上完全轉化成 2-(2-羥基乙氧基)酚氧官能度。

合成聚合物 F

聚合物 F 係具有側羥基官能度之 I-PMS 共聚物，其係以 2-(2-羥基乙氧基)酚鹽作為親核試劑對單苯基溴作親核取代製得。將 30 g EXXPROM™ EDMX 89-1 共聚物溶解於 525 ml 環己烷。在分離容器中，將 0.64 g 2-(2-羥基乙氧基)酚 (4.15 mmol, 每莫耳苯基溴為 0.685 莫耳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

溶解於 10 mℓ 四氫呋喃 (T H F)，並於該溶液中加入 3.8 mℓ 之溴化四丁銨 (3.8 m m o l e，每莫耳苄基溴為 0.627 莫耳) 1 M 甲醇溶液。該混合物攪拌 15 分鐘，並加入 I - P M S 共聚物溶液劇烈攪拌之。以另外 65 mℓ T H F 清洗該容器，並將洗液加入 I - P M S 共聚溶液中。該反應混合物維持介於 60 °C 與 65 °C 2 小時。然後在甲醇中沈澱該官能化聚合物。藉由清洗再純化該聚合物，並於甲醇中捏和，然後於 50 °C 真空下乾燥。¹H N M R 分析如表 2 所示。

合成聚合物 G

聚合物 G 係含有側羧官能度之 I - P M S 共聚物，其以二羧酸之單羧酸酯為親核試劑對單苄基溴作親核取代製得。將 50 g 部分之 EXXPRO™ E D M X 89 - 1 共聚物溶解於 900 mℓ T H F 中並加熱該溶液至 60 °C。在分離容器中將 13.92 g 癸二酸 (68.8 m m o l e，每莫耳苄基溴中有 11.74 莫耳) 溶解於 250 mℓ T H F 中。然後於攪拌下將 20.65 mℓ 部分之氫氧四丁銨 (20.65 m m o l e，每莫耳二酸中有 0.3 莫耳) 之 1 M 甲醇溶液加入。形成白色沈澱物。將此懸浮液在攪拌下加入 60 °C 聚合物溶液，並使其於 60 °C 與 65 °C 反應 6 小時。反應結束後，加入 5 c c 之 37 % H C ℓ 水溶液以將所有羧酸酯轉化為酸。然後該聚合物沈澱於 50 / 50 甲醇 / 丙酮混合物中使之復原。該

五、發明說明 (24)

聚合物另外以清洗純化，並於甲醇中捏和，然後在 70°C 真空下乾燥。大約 89% 含於對位甲基苯乙烯中之苯基溴轉化成酸衍生物， $\text{PMS}-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

表2
官能化聚合物

聚合物	A		B		C		D		E		F		G	
	mole %	wt. %												
¹ H-NMR														
異丁烯	97.92	95.03	98.16	95.55	97.59	92.28	98.0	95.01	98.14	92.95	96.68	90.90	97.53	92.82
對位甲基苯乙烯(PMS)	1.51	3.10	1.31	2.70	1.77	3.60	1.48	3.03	1.85	3.75	2.09	4.13	1.78	3.57
一溴代PMS(BrPMS)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.48	1.59	0.077	0.26
甲基溴代乙醇PMS	0.57	1.88	0.53	1.75	0.642	2.12	0	0	0	0	0	0	0	0
n-正己基-NH-PMS	0	0	0	0	0	0	0.52	1.96	0	0	0	0	0	0
2-(2-羥基乙氧基)酞氧基-PMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0.66	3.05	0.75	3.38	0	0
HOOC-(CH ₂) _n -COO-PMS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.62	3.36

聚合物A中每克聚合物含有0.0983mmo l之羥官能度。
 聚合物B中每克聚合物含有0.0941mmo l之羥官能度。
 聚合物C中每克聚合物含有0.1117mmo l之羥官能度。
 聚合物D中每克聚合物含有0.0902mmo l之羥官能度。
 聚合物E中每克聚合物含有0.1128mmo l之羥官能度。
 聚合物F中每克聚合物含有0.1250mmo l之羥官能度。
 聚合物G中每克聚合物含有0.1050mmo l之羥官能度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

使用凝膠滲透層析法 (G P C) 測量原材料之 M_n 與 M_w 。 G P C 資料係在具有 Waters Ultrastyrigel H T 1 0 3 Å , 1 0 4 Å , 1 0 5 Å 之 Waters 1 5 0 C 層析法且 H T G E 在 T H F 之混合床柱 3 5 ° C 下 , 以 1 . 0 m l / 分流率 , 其具有折射指數 (R I) 和紫外線偵測器下製得 。 G P C 值係聚苯乙烯等分子量 , 其係依下列式子轉化成聚異丁烯值 :

$$\text{Log } M_{PIB} = 1.059 \log M_{PS} - 0.387$$

M_{PIB} = 聚異丁烯等分子量

M_{PS} = 聚苯乙烯等分子量

質子核磁共振 (^1H N M R) 資料係以 Varian 5 0 0 M H z 光譜計測得。

用來測量水解安定性之樣本係為懸浮於 8 5 ° C 熱水中 4 天之張力試樣。吸乾該樣本 , 並於 2 4 小時後測量其張力性質。比較熱水處理後之張力性質與同一材料未經處理樣本之張力性質以計算張力強度之百分比變化及斷裂點之延展性百分比變化。張力強度降低卻少相對地該材料之水解安定性較佳。

在室溫下於 Instron Series IX Automated Materials Testing System 6 . 0 3 . 0 8 進行張力測量。使用寬為 0 . 0 8 吋 (0 . 2 0 c m) , 長為 0 . 2 吋 (

五、發明說明 (27)

0.05 cm) (介於二個標籤之間) 之小型張力試樣 (狗骨型)。試樣厚度變化，且可以 Mitutoyo Digimatic Indicator 人工測量以校正該系統電腦。以 20 吋 / 分鐘 (51 cm / 分鐘) 之十字頭速度拉該試樣，並記錄張力 / 變形資料。至少記錄三個試樣之平均張力 / 變形值。

實施例 1：製備彈性體組合物

在含有磁性攪拌器之反應瓶中稱重 2.4 g 乾燥盒內之彈性體經基衍生物 (官能化彈性體；表 2 之聚合物 A，0.236 mmole 之 -OH)。於 50 °C 與 30 ml 無水 THF 攪拌大約 2.5 小時，製得均勻溶液。在分離管瓶中，將 0.442 gm 異氰酸酯，4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI, 3.5 mmole NCO) 溶解於 4 ml THF 中，並於室溫下將該溶液加入劇烈攪拌之聚合物溶液中。開始加熱並使熱板溫度維持大約 70 °C，使反應溫度約為 50 °C。反應 30 分鐘後，將含有 0.155 gm 共反應物，丁二醇 (3.45 mmole OH) 與 2 ml THF 中之 0.025 莫耳之 DABCO 觸媒溶液混合物加入該反應混合物，隨後加入 3 ml THF。該 NCO / OH 比率為 0.96，其包括聚合物 A 該丁二醇之 OH 基。開始加熱，並維持 70 °C 使反應混合物維持大約 50 °C。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。反應大約 4 小時後，該混合物之黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

。形成之透明膜另外以大約 110 °C 之真空爐乾燥 24 小時。

形成之彈性體組合物含有大約 20 重量百分比之含胺酯堅硬部份，其以 MDI 和丁二醇 (BD) 混合重量份數為基準。於 50 °C 將 18.9 重量百分比之彈性體組合物溶解於 THF 萃取 48 小時。

實施例 2：製備彈性體組合物

在含有磁性攪拌器之反應瓶中稱重 2.0 g 乾燥盒內之 I-PAS 共聚物羥基衍生物 (官能化彈性體；表 2 之聚合物 A, 0.2 mmole 之 -OH)。於 50 °C 與 30 ml 無水 THF 攪拌大約 2.5 小時，製得均勻溶液。在分離管瓶中，將 0.65 g MDI (5.2 mmole NCO) 溶解於 3 ml THF 中，並於室溫下將該溶液加入劇烈攪拌之聚合物溶液中。以另外 2 ml THF 清洗玻璃管瓶並將洗液加入反應混合物中。開始加熱並使熱板溫度維持大約 70 °C，使反應溫度約為 50 °C。反應 30 分鐘後，將含有 0.225 g 丁二醇 (4.99 mmole OH) 與 2 ml THF 中之 0.025 莫耳之 DABCO 觸媒溶液混合物加入該反應混合物，隨後加入 3 ml THF。該 NCO / OH 比率為 1.0，其包括聚合物 A 該丁二醇之 OH 基。開始加熱，並維持 70 °C 使反應混合物維持大約 50 °C。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。可觀察到反應大約 4.5 小時

五、發明說明 (29)

後，該混合物之黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜另外以大約 110 °C 之真空爐乾燥 70 小時。該材料含有 30.4 wt % 之胺酯堅硬部份。其以製備物中 MDI 和 BD 混合重量份數為基準。於 50 °C 作 THF 萃取至少 48 小時製得 7 % 可溶解部分。

實施例 3：製備彈性體組合物

在含有磁性攪拌器之反應瓶中稱重 2.39 g 乾燥盒內之彈性體羥基衍生物 (表 2 之聚合物 B, 0.22 mmole 之 OH)。於室溫下與 30 無水 THF 攪拌隔夜，製得均勻溶液。在該溶液中加入 1.8 ml 之 THF 中 0.025 莫耳 DABCO 觸媒溶液，並加熱至 50 °C (熱板溫度 70 °C)。於分離管瓶中，將 0.453 g 之 MDI (3.6 mmole NCO) 與 0.153 g 之丁二醇 (3.4 mmole OH 溶解於 3 ml THF 中，並在 50 °C 下將該溶液加入劇烈攪拌之聚合物溶液中。另外將 5 ml THF 加入該反應混合物中。最終 NCO / OH 比率為 0.99，其包括聚合物 B 與丁二醇中之 OH。開始加熱，並使該熱板維持 70 °C 使反應混合物維持大約 50 °C。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。可觀察到反應大約 3 小時後，該混合物之黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜另外以大約 110 °C 之真空爐乾燥 48 小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

。該材料含 20 . 3 w t % 之胺酯堅硬部份，其以製備物中 M D I 和 B D 混合重量份數為基準。於 50 °C 進行 T H F 萃取作用至少 48 小時，製得 4 . 3 % 可溶部分。

實施例 4：製備彈性體組合物

在含有磁性攪拌器之反應瓶中稱重 2 . 0 g 乾燥盒內之彈性體羥基衍生物（表 2 之聚合物 C，0 . 223 mm o l e 之 O H）。於室溫下與 35 m l 無水 T H F 攪拌隔夜，製得均勻溶液。在該溶液中加入 2 m l 之 T H F 中 0 . 025 莫耳 D A B C O 觸媒溶液，並加熱至 50 °C（熱板溫度 70 °C）。於分離管瓶中，將 0 . 651 g 之 M D I（5 . 2 mm o l e N C O）與 0 . 219 g 之丁二醇（4 . 85 mm o l e O H 溶解於 5 m l T H F 中，並在 50 °C 下將該溶液加入攪拌之聚合物溶液中。另外將 5 m l T H F 加入該反應混合物中。最終 N C O / O H 比率為 1 . 025，其包括聚合物 C 與丁二醇中之 O H。開始加熱，並使該熱板維持 70 °C 使反應混合物維持大約 50 °C。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。可觀察到反應大約 4 小時後，該混合物之黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜另外以大約 115 °C 之真空爐乾燥 70 小時。該材料含 30 w t % 之胺酯堅硬部份，其以製備物中 M D I 和 B D 混合重量份數為基準。於 50 °C 進行 T H F 萃取作用至少 48 小時，製得 2 . 3 % 可溶部分。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (31)

對照實例 5 C : 製備彈性體組合物

使用聚醚多元醇代替 I - P A S 共聚物製備彈性體組合物。在乾燥盒中混合 7 . 0 1 4 g Voranol™ 2 3 2 - 0 3 4 多元醇 (4 . 2 5 m m o l e O H) 與 2 . 3 8 4 M D I (1 9 . 1 m m o l e N C O) , 並以室溫溶解於 1 7 m l T H F 中 1 5 分鐘。在該溶液中加入含 0 . 6 2 4 5 G 丁二醇 (1 3 . 8 6 m m o l e O H) 與 1 m l 0 . 0 2 5 莫耳於 T H F 中之 D A B C O 觸媒溶液之混合物。另外將 3 m m T H F 加入該反應混合物中。該最終 N C O / O H 比率為 1 . 0 5 2 , 該 O H 基包括 Voranol™ 2 3 2 - 0 3 4 多元醇 (聚醚多元醇, 由 Dow Chemical CO., 所售, Mid-land, Michigan, USA) 與該多元醇。開始加熱, 並維持熱板溫度為 7 0 ° C 使反應混合物維持大約 5 0 ° C 。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。反應大約 1 小時後將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜另外以大約 8 0 ° C 之真空爐乾燥 3 0 小時。該材料含 3 0 w t % 之胺酯堅硬部份, 其係以製備物中 M D I 和 B D 總重量份數為基準, 柔軟部份為聚醚多元醇。於 5 0 ° C T H F 萃取至少 4 8 小時得到 1 0 . 2 % 可溶解部分。

實施例 6 : 製備彈性體組合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

在含有磁性攪拌器之反應瓶中稱重 2.42 g 乾燥盒內之彈性體二級胺衍生物 (表 2 之聚合物 D, 0.218 mmole 之 $-NH$)。於 50 °C 下與 35 ml 無水 THF 攪拌大約 2.5 小時,製得均勻溶液。在分離管瓶中,將 0.311 gm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯 (TDI; 3.57 mmole NCO) 溶解於 4 ml THF 中,並於室溫下將該溶液加入劇烈攪拌之聚合物溶液中。另外以 2 ml THF 清洗玻璃管瓶,並將洗液加入反應混合物中。於室溫下大約 20 分鐘後,將 5 ml THF 中之 0.3140 gm 二乙基甲苯二胺 (DETA; 3.52 mmole $-NH_2$) 加入反應混合物中。開始加熱並使該熱板溫度維持 70 °C 使反應混合物約為 50 °C。最終 NCO / NH + NH₂ 比率為 0.955,其包括聚合物 B 之 NH 基與 DETA 之 NH₂ 基。反應混合物維持於 50 °C 與 70 °C 之間。反應期間該混合物之黏度逐漸增加。可觀察到反應大約 1.5 小時後,該混合物之黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫綸模中。於室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜另外以大約 110 °C 之真空爐乾燥 24 小時。

形成之彈性體組合物含有大約 20 重量百分比之含胺酯堅硬部份,其以 MDI 和丁二醇 (BD) 混合重量份數為基準。於 50 °C 萃取 48 小時後,有 1.64 重量百分比之彈性體組合物溶解於 THF 萃取,顯示介於官能彈性體,該共反應物與聚異氰酸酯之間的高度反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

實施例 7 : 製備彈性體組合物

在具有磁性攪拌器之反應容器乾燥盒中稱重 2.0 g 之彈性體二級胺衍生物 (表 2 之聚合物 B, 0.18 mmole-NH)。於 50 °C 下與大約 30 ml 無水 THF 攪拌大約 2.5 小時, 製得均勻溶液。在分離管瓶中, 將 0.6252 g 之 MDI (5.0 mmole-NCO) 溶解於 5 ml THF 中, 並於室溫下將該溶液加入劇烈攪拌之聚合物溶液。大約反應 10 分鐘後, 於室溫下將 2 ml THF 中之 0.2215 g 丁二醇 (4.92 mmole-OH) 加入該混合物中。開始加熱, 並維持熱板溫度大約 70 °C, 使反應混合物溫度大約為 50 °C。最終 NCO / (NH + OH) 比率為 0.98, 其分別以聚合物 B 與丁二醇中之 NH 與 OH 基為基準。該反應混合物介於 50 °C 與 70 °C。反應期間混合物之黏度逐漸增加。可觀察到大約反應 3 小時後, 該混合物黏度極高。此時將反應混合物倒入特夫給模中。以室溫蒸發該溶劑隔夜。形成之透明膜在真空爐中以大約 110 °C 乾燥 24 小時。

該材料含大約 30 重量百分比之含胺酯 / 脲堅硬部份, 其以製配物中之 MDI 和丁二醇混合重量部分為基準。於 50 °C 萃取 48 小時後有 10.6 重量百分比之彈性體組合物溶解於 THF 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)

表3

聚胺甲酸酯/脲產物之應力-變形性質

實 施 例	PU和/或 PUrea之 wt%	張力性質			
		新品模數 psi(MPa)	100%變形 時之張力 psi(MPa)	抗張強度 psi(MPa)	斷裂時之 變形%
1	20(PU)	370 (2.55)	333 (2.30)	2,510 (17.3)	1,180
2	30(PU)	1,151 (7.94)	889 (6.13)	2,350 (16.2)	773
6	20(PUrea)	510 (3.52)	500 (3.45)	2,620 (18.1)	790
7	30 (PU+PUrea)	1,200 (8.27)	970 (6.69)	2,240 (15.4)	750

PU=聚胺甲酸酯; PUrea=聚脲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

實施例 1 , 2 , 6 和 7 顯示本發明含有自 20 至 30 重量百分比聚胺甲酸酯和 / 或聚脲之彈體組合物機械性質。實施例 1 , 2 , 6 和 7 顯示聚胺甲酸酯應用之機械性質平衡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

表4

聚胺甲酸酯/聚脲產物之水解安定性

實施例	張力強度psi(MPa)			斷裂點延展性(%)		
	之前	之後	改變%	之前	之後	改變%
2	2,352 (16.2) 平均為3	1,923 (13.3) 平均為5	-18.2	773 平均為3	708 平均為5	-8.4
5C (對照組)	2,313 (16.0) 平均為3	1,151 (7.9) 平均為4	-50.2	729 平均為3	566 平均為4	-22.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

實施例 2 顯示本發明彈性體組合物之機械性質。對照實例 5 C 顯示相同條件下測得先前技藝之聚胺甲酸酯組合物之機械性質。實施例 2 與對照實例 5 C 相比，其水解安定性較佳，顯示抗張強度和斷裂點延展性改變小得多。

本發明提出之所有文件僅供參考用，包括任何優先文件和試驗程序係作為美國專利實務目的用。如前述說明和特定具體化實例，雖然已提出說明本發明形式，但是在不悖離本發明精神下可製得許多改良。因此，本發明並不受限於此。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

彈性體組合物及用以製造彈性體組
合物之方法

本發明有關彈性體組合物及用以製造該彈性體之方法。
 本發明彈性體組合物含有一或多種含可與異氰酸酯反應
 多官能基之彈性體，一或多種聚異氰酸酯化合物，以及一
 或多種含可與異氰酸酯反應之多官能共之共反應化合物之
 反應產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：)

ELASTOMERIC COMPOSITIONS AND A PROCESS TO PRODUCE
ELASTOMERIC COMPOSITIONS
ABSTRACT

This invention relates to elastomeric composition and a process for producing said compositions. The elastomeric composition of this invention contains the reaction product of one or more elastomer(s) containing functional groups reactive with isocyanate, one or more polyisocyanate compound(s), and one or more co-reactant compound(s) containing functional groups reactive with isocyanates.

六、申請專利範圍

附件 A：

第 86108044 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月修正

1. 一種彈性體組合物，其包括：

a) 具有 4 至 7 個碳原子異烯烴與對位烷基苯乙烯之彈性體共聚物，該彈性體共聚物含有可與異氰酸酯反應之側官能基，

b) 聚異氰酸酯，及

c) 一種共反應物，含有可與異氰酸酯反應之官能基，該官能基為羥基，胺及羧基中之一者或其混合物；

其中該反應產物係將彈性體共聚物，聚異氰酸酯及共反應物加在一起而製得，其中存在於聚異氰酸酯中之異氰酸酯基總莫耳數對存在於彈性體共聚物與共反應物中之官能基總莫耳數比率為 0.9 至 1.2，且異氰酸酯基對彈性體共聚物中能與異氰酸酯反應之官能基的莫耳比為高於 10:1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該聚異氰酸酯和該共反應物形成聚合異氰酸酯衍生部分。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組合物，其中該聚合異氰酸酯衍生部分包括一或多個選自胺酯，脲和醯胺之部分。

4. 如申請專利範圍第 3 項之組合物，其中該聚合異氰酸酯衍生部分係聚胺甲酸酯，聚脲，聚醯胺或聚胺甲酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

答

訂

六、申請專利範圍

酯共脛。

5. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該聚合異氰酸酯衍生部分存在量為在1至50重量百分比範圍內，其以聚合異氰酸酯衍生部分與彈性體共聚物之混合重量為基準。

6. 如申請專利範圍第2項之組合物，其中該彈性體共聚物含量為50至99重量百分比，其以聚合異氰酸酯衍生部分與彈性體共聚物混合重量為基準。

7. 如申請專利範圍第2項之組合物，其在50℃之四氫呋喃中為至少80%不溶解。

8. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中該彈性體係異氰酸酯與對位甲基苯乙烯之共聚物。

9. 如申請專利範圍第1項之組合物，可用於製造模製物。

10. 一種用於製造彈性體組合物之方法，該方法包括在無溶劑存在下，於溫度範圍為自100℃至低於使嵌段異氰酸酯去嵌段之溫度（其為200℃）中混合下列組份：

a) 具有4至7個碳原子之異烯烴與對位烷基苯乙烯之彈性體共聚物，該彈性體共聚物含有可與異氰酸酯反應之側官能基，

b) 聚異氰酸酯，及

c) 一種共反應物，含有可與聚異氰酸酯反應之側官能基，該官能基為羥基，胺及羧基中之一者或其混合物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

其中該彈性體共聚物，聚異氰酸酯及共反應物之添加量係存在聚異氰酸酯中異氰酸基之總莫耳數對存在彈性體共聚物與共反應物中之官能基總莫耳數比率在 0.9 至 1.2 範圍內，且異氰酸酯基對彈性體共聚物中能與異氰酸酯反應之官能基的莫耳比為高於 10:1。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該共聚物側官能基係選自羥基，胺和羧基。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中混合作用係於小於或等於 150°C 之溫度中進行。

13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該聚異氰酸酯含有嵌段異氰酸酯基，而該混合步驟製造該彈性體，未嵌段聚異氰酸酯及共反應物之混合物。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其另外包括加熱該混合物至高於使嵌段異氰酸酯去嵌段溫度之步驟。

15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其另外包括加熱該混合物至範圍在 150°C 至 200°C 中之溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

附件 A：

第 86108044 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 88 年 9 月修正

1. 一種彈性體組合物，其包括：

a) 具有 4 至 7 個碳原子異烯烴與對位烷基苯乙烯之彈性體共聚物，該彈性體共聚物含有可與異氰酸酯反應之側官能基，

b) 聚異氰酸酯，及

c) 一種共反應物，含有可與異氰酸酯反應之官能基，該官能基為羥基，胺及羧基中之一者或其混合物；

其中該反應產物係將彈性體共聚物，聚異氰酸酯及共反應物加在一起而製得，其中存在於聚異氰酸酯中之異氰酸酯基總莫耳數對存在於彈性體共聚物與共反應物中之官能基總莫耳數比率為 0.9 至 1.2，且異氰酸酯基對彈性體共聚物中能與異氰酸酯反應之官能基的莫耳比為高於 10:1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該聚異氰酸酯和該共反應物形成聚合異氰酸酯衍生部分。

3. 如申請專利範圍第 2 項之組合物，其中該聚合異氰酸酯衍生部分包括一或多個選自胺酯，脲和醯胺之部分。

4. 如申請專利範圍第 3 項之組合物，其中該聚合異氰酸酯衍生部分係聚胺甲酸酯，聚脲，聚醯胺或聚胺甲酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

答

訂