



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201009018 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：098123126

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08L75/08 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/11 美國 12/171,645

(71)申請人：科騰聚合物美國有限責任公司(美國) KRATON POLYMERS U.S. LLC (US)
美國

(72)發明人：丁 盧東 DING, RUIDONG (US)；桑斯維克 傑佛瑞 G SOUTHWICK, JEFFREY
G. (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

熱塑性聚胺基甲酸酯 / 嵌段共聚物組合物

THERMOPLASTIC POLYURETHANE/BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係關於一種新穎的組合物，其包含(a)單烯基芳烴及異戊二烯之陰離子嵌段共聚物，及(b)熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。本發明亦包含製造該等組合物之方法及該等組合物之各種最終用途及應用。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201009018 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：098123126

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 08 日

(51) Int. Cl. : C08L75/08 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

(30) 優先權：2008/07/11 美國 12/171,645

(71) 申請人：科騰聚合物美國有限責任公司 (美國) KRATON POLYMERS U.S. LLC (US)
美國

(72) 發明人：丁 盧東 DING, RUIDONG (US) ; 桑斯維克 傑佛瑞 G SOUTHWICK, JEFFREY
G. (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

熱塑性聚胺基甲酸酯 / 嵌段共聚物組合物

THERMOPLASTIC POLYURETHANE/BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS

(57) 摘要

本發明係關於一種新穎的組合物，其包含(a)單烯基芳烴及異戊二烯之陰離子嵌段共聚物，及(b)熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。本發明亦包含製造該等組合物之方法及該等組合物之各種最終用途及應用。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎的組合物，其包含(a)單烯基芳烴及共軛二烯烴之陰離子非氫化嵌段共聚物，及(b)熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，結果出乎意料地改善了該組合物之性質。

【先前技術】

熱塑性聚胺基甲酸酯(「TPU」)彈性體係快速發展的熱塑性彈性體領域中一種重要的材料。TPU通常係由長鏈二醇、增鏈劑及聚異氰酸製造。各種性質藉由軟鏈段及硬鏈段之相分離而得到。該硬鏈段(由例如將丁二醇加入二異氰酸中而形成)提供機械強度及高溫性能。該軟鏈段(由分子量為600至4000之可撓性長鏈聚醚或聚酯組成)控制低溫性質、耐溶劑性及耐氣候性。

基於胺基甲酸酯的熱塑性彈性體具有驚人之性能特性範圍，如：優良的耐刮/磨性，極佳的耐油性及高抗張/撕裂強度。TPU可藉由射出成型、吹膜成型、擠出、吹模成型及壓延而加工。其係用於一系列應用中，例如薄膜及薄板、運動裝備、軟管/管材、醫療裝置及模製的汽車零件。但是，當要求低硬度(<70A)時，TPU的應用受到限制，例如當應用要求柔軟觸感時。很難在不添加增塑劑(在某些應用中係不需要)下生產柔軟級的TPU材料。

其他人已提出TPU與其他聚合物的多種混合物。U.S.3,272,890揭示在聚乙烯中含15至25重量%聚胺基甲酸

酯的混合物。此藉由首先在班伯里混合機(Banbury mixer)中熔化及熔解聚乙烯，然後加入聚胺基甲酸酯而實現。在一系列U.S.3,310,604、3,351,676、及3,358,052中，揭示其中分散0.2至5重量%聚乙烯的聚胺基甲酸酯。U.S.3,929,928教示氯化聚乙烯與聚胺基甲酸酯之重量比為80：20至20：80且含有1至10 pph聚乙烯之混合物藉由碾磨或壓延而產生改良之可加工性能，尤其用於製造薄膜或薄板。該等混合物比單獨的聚胺基甲酸酯更經濟。U.S.4,410,595及4,423,185揭示柔軟的樹脂質組合物，其含有5至70重量%熱塑性聚胺基甲酸酯及30至95%經官能團(例如羧基、羧酸酐、羧酸鹽、羥基、及環氧基)改質的聚烯烴。所揭示混合物的一種特徵係其等對其他聚合物質(例如聚氯乙烯、丙烯酸樹脂、聚苯乙烯、聚丙烯腈、及類似物)之膠黏性。此性質使其等主要用於聚合物層壓材料之共擠出、擠出塗覆、擠出層合，等等中。U.S.4,883,837揭示熱塑性相容組合物，其包含(A)聚烯烴，(B)熱塑性聚胺基甲酸酯，及相容量之(C)至少一種經改質的聚烯烴。U.S.4,088,627揭示一種含熱塑性聚胺基甲酸酯、選擇性氫化的苯乙烯/二烯烴嵌段共聚物及至少一種不同加工處理的熱塑性材料之多組分混合物。U.S.7,030,189揭示一種含熱塑性聚胺基甲酸酯、含極性基團的熱塑性彈性體及另一熱塑性彈性體的混合物。

但是，該等組合物均未產生所需的柔軟觸感及極佳透明度。現在需要一種含TPU且具有適宜硬度及所需透明度之

組合物。

【發明內容】

本發明之具體組合物係熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體與特定之單烯基芳烴/異戊二烯嵌段共聚物的混合物。已顯示 SIS 嵌段共聚物對修飾 TPU 的硬度非常有效。已出乎意料地發現 TPU 與 SIS 嵌段共聚物的混合物亦具有極佳的光透明度。未料想到有透明度，因為該兩種材料之溶解性參數不同。TPU 係極性材料，SIS 為非極性。由於極性與非極性材料基本上不相容，因此該等材料之典型混合物係不透明。

因此，本發明大體包含一種新穎的嵌段共聚物組合物，其根據 ASTM D2440 具有小於 70 之邵爾 A (Shore A) 硬度及根據 ASTM D1003 具有大於 80% 之透射度且包含：

(a) 約 5 至約 50 重量%非氫化嵌段共聚物固體，其通用組態係 A-B、A-B-A、A-B-A-B、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 或其混合物，其中 n 係 2 至約 30 之間的整數，及 X 係偶合劑殘基及其中：

- i. 每個 A 嵌段係單烯基芳烴聚合物嵌段及每個 B 嵌段係異戊二烯嵌段。；
- ii. 每個 A 嵌段具有約 3,000 至約 60,000 的數量平均分子量及每個 B 嵌段具有約 30,000 至約 300,000 的數量平均分子量；及
- iii. 該嵌段共聚物中單烯基芳烴之總含量係約 5 重量%至約 50 重量%；及

(b) 約 50 至約 95 重量%熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，其根據 ASTM D2440 具有大於約 75 的邵爾 A 硬度。

如隨後之實例所示，本發明之組合物根據 ASTM D2440 將具有小於 70 之邵爾 A 硬度及根據 ASTM D1003 將具有大於 80% 之透射度。以下進一步描述關於特定非氫化嵌段共聚物及熱塑性聚胺基甲酸酯，及製造其等之方法的詳情。

【實施方式】

實施本發明之方式

本發明提供一種新穎組合物及製備該等組合物之方法。該等新穎組合物之兩種基本組分係 (a) 非氫化嵌段共聚物，及 (b) 熱塑性聚胺基甲酸酯。

1. 非氫化嵌段共聚物

非氫化嵌段共聚物已為吾人所熟知及在許多美國專利案中說明及主張權利，在商業上可自科騰聚合物公司 (KRATON Polymers) 得到。關於用於本發明的非氫化嵌段共聚物之特定參數，該非氫化嵌段共聚物的通用組態為 A-B、A-B-A、A-B-A-B、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 或其混合物，其中 n 係 2 至約 30 之間的整數，及 X 係偶合劑殘基及其中：

- i. 每個 A 嵌段係單烯基芳烴聚合物嵌段及每個 B 嵌段係具有 3 重量%至 15 重量%乙烯基含量的異戊二烯嵌段。；
- ii. 每個 A 嵌段具有約 3,000 至約 60,000 的數量平均分子量及每個 B 嵌段具有約 30,000 至約 300,000 的數量

平均分子量(MW1)；及

iii. 該非氫化嵌段共聚物中單烯基芳烴的總含量係約5重量%至約50重量%。

以下為該非氫化嵌段共聚物之各種性質的較佳範圍：

- 單烯基芳烴較佳係苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其混合物，更佳係苯乙烯；
- 結構係直鏈A-B-A嵌段共聚物、A-B-A-B四嵌段共聚物或輻射狀(A-B)_nX嵌段共聚物，其中n為2至6。對於某些應用，以直鏈嵌段共聚物較佳，而對於其他應用，以輻射狀或分支鏈嵌段共聚物較佳。亦有可能具有直鏈嵌段共聚物與輻射狀嵌段共聚物之組合；
- 如果其係直鏈嵌段共聚物，則每個A嵌段較佳具有約3,000至約60,000的最高數量平均分子量，較佳係約5,000至約45,000，且每個B嵌段較佳具有約30,000至約300,000的最高數量平均分子量(MW1)，及如果其係輻射狀嵌段共聚物，則該等數值減半；
- 該非氫化嵌段共聚物中單烯基芳烴的總含量較佳係約7重量%至約40重量%，更佳係約10至約30重量%。

2. 熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體

除要求其本質為熱塑性以外，聚胺基甲酸酯組分對於其調配物並無限制，此意指其藉由本質上為雙官能性的成分製備，亦即有機二異氰酸酯且組分的含活性氫基團本質上係雙官能性。但通常可使用少部分官能度大於2的成分。當使用增鏈劑時(如：甘油、三羥甲基丙烷、及類似物)，

此點尤其正確。該等熱塑性聚胺基甲酸酯組合物通常稱為TPU材料。因此，可在本發明混合物中使用任何該項技術中已知之TPU材料。關於製備TPU材料的代表性教示可參見由紐約麥克米蘭出版有限公司(Macmillan Publishing Co., Inc., New York, N. Y)在美國發行的Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II, Saunders and Frisch, 1964, 767至769頁，Interscience Publishers, New York, N. Y.及Polyurethane Handbook, G. Oertel編輯，1985, 405至417頁，Hanser Publications。關於各種TPU材料及其製備的具體教示參見美國專利案第2,929,800、2,948,691、3,493,634、3,620,905、3,642,964、3,963,679、4,131,604、4,169,196、Re31,671、4,245,081、4,371,684、4,379,904、4,447,590、4,523,005、4,621,113、及4,631,329號，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

較佳TPU係藉由包含有機二異氰酸酯、至少一種聚二醇及至少一種雙官能性增鏈劑之混合物而製備的聚合物。該TPU可根據以上併入的引文中所描述的方法藉由預聚物、準預聚物、或一段聚合法製得。

可以利用任何先前在TPU製備中使用的有機二異氰酸酯，其包括芳香族、脂肪族及脂環族二異氰酸酯、及其混合物。

其示例性但非限制性之二異氰酸酯係亞甲基雙(異氰酸苯基酯)(包括4,4'-異構體、2,4'-異構體及其混合物)、二異氰酸間-及對-伸苯基酯、二異氰酸氣伸苯基酯、二異氰酸

α 、 α' -伸二甲苯基酯、二異氰酸2,4-及2,6-甲苯酯及後兩者異構體之混合物(其可自商品獲得)、二異氰酸二甲基二胺基聯苯酯、二異氰酸六亞甲基酯、二異氰酸1,5-萘酯、異佛爾酮二異氰酸酯及類似物；脂環族二異氰酸酯，例如亞甲基雙(異氰酸環己基酯)，其包括4,4'-異構體、2,4'-異構體及其混合物，及其所有幾何異構體(包括反/反、順/反、順/順及其混合物)、二異氰酸伸環己基酯(1,2-、1,3-、或1,4-)、二異氰酸1-甲基-2,5-伸環己基酯、二異氰酸1-甲基-2,4-伸環己基酯、二異氰酸1-甲基-2,6-伸環己基酯、4,4'-異亞丙基雙(異氰酸環己基酯)、4,4'-二異氰醯基二環己基、及其所有幾何異構體及混合物及類似物。亦包含經改質形式的亞甲基雙(異氰酸苯基酯)。後者意指其等已經處理以於周圍溫度(約20°C)變成安定液體形式的亞甲基雙(異氰酸苯基酯)。該等產物包括彼等已與少量(至高每當量聚異氰酸酯為約0.2當量)脂肪族二醇或脂肪族二醇之混合物反應者，例如美國專利案第3,394,164、3,644,457、3,883,571、4,031,026、4,115,429、4,118,411、及4,299,347號中所描述的經改質之亞甲基雙(異氰酸苯基酯)。經改質的亞甲基雙(異氰酸苯基酯)亦包括其等已經處理，以使小部分二異氰酸酯轉化為相應的碳二醯亞胺，其然後與二異氰酸酯進一步反應形成脲酮-亞胺基團，形成的產物係例如在美國專利案第3,384,653號中描述之周圍溫度下的安定液體。若需要，可使用任何上述聚異氰酸酯的混合物。

較佳類別的有機二異氰酸酯包括芳香族及脂環族二異氰

酸酯。該等類別中較佳類型係亞甲基雙(異氰酸苯基酯)，包括4,4'-異構體、2,4'-異構體、及其混合物，及亞甲基雙(異氰酸環己基酯)，包括上述異構體。

可使用的聚二醇係在製備TPU彈性體技術中經常使用者。該等聚二醇負責形成最終聚合物中之軟鏈段且分子量(數量平均值)宜在400至4,000之間，及較佳500至3,000。此點並非不尋常，且在某些實例中，其宜使用一種以上的聚二醇。示例性二醇係聚醚二醇、聚酯二醇、羥基封端聚碳酸酯、羥基封端聚丁二烯、羥基封端聚丁二烯-丙烯腈共聚物、二烷基矽氧烷與環氧烷(例如環氧乙烷、環氧丙烷及類似物)的羥基封端共聚物，及使用任何上述多元醇作為主要組分(超過50重量%)與胺基封端聚醚及胺基封端聚丁二烯-丙烯腈共聚物形成的混合物。

示例性聚醚多元醇係聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇(其視需要已利用環氧乙烷殘基封端)、環氧乙烷與環氧丙烷的隨機及嵌段共聚物、聚四亞甲基二醇、四氫呋喃與環氧乙烷及/或環氧丙烷之隨機及嵌段共聚物、及由任何上述物質與雙官能性羧酸或源於該等酸的酯反應而形成的產物，其中後者情況下發生酯交換，且酯化基團被聚醚二醇基團取代。較佳的聚醚多元醇係官能度約2.0之環氧乙烷與環氧丙烷的隨機及嵌段共聚物及官能度約2.0之聚四亞甲基二醇聚合物。

示例性聚酯多元醇係彼等利用引發劑(如：乙二醇、乙醇胺及類似物)使 ϵ -己內酯聚合而製備者，及彼等由聚羧酸

(例如鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸及類似酸)與多羥基醇(如：乙二醇、丁二醇、環己烷二甲醇及類似物)的酯化作用而製備者。

示例性胺基封端聚醚係結構上源於聚氧丙烯二醇的脂肪族一級二胺類。此類型聚醚二胺類係自傑弗遜化學公司(Jefferson Chemical Company)獲得(商標名為JEFFAMINE)。

含羥基的示例性聚碳酸酯係藉由二醇(例如丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、己-1,6-二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-辛-1,8-二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇及類似物)與碳酸二芳基酯(例如碳酸二苯基酯)或光氣反應而製備者。

示例性含矽聚醚係環氧烷與二烷基矽氧烷(如：二甲基矽氧烷及類似物)之共聚物；參見，例如，上述及已併入本文之美國專利案第4,057,595號，或美國專利案第4,631,329號。

示例性羥基封端聚丁二烯共聚物係自阿科(Arco)化學公司獲得的商標名為Poly BD液態樹脂的化合物。示例性羥基及胺基封端丁二烯/丙烯腈共聚物係分別為自商標名為HYCAR羥基封端(HT)液態聚合物及胺基封端(AT)液態聚合物得到之材料。

較佳的二醇係上述聚醚及聚酯二醇。

所使用的雙官能性增鏈劑可為以上揭示之任何TPU技術中已知者。通常該等增鏈劑可為直鏈及分支鏈脂肪族二醇，其鏈中包含2至10個碳原子(包括2個與10個)。該等示例性二醇係乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二

醇、1,6-己二醇、新戊二醇、及類似物；1,4-環己烷二甲醇；對苯二酚雙(羥乙基)醚；環己二醇(1,4-、1,3-、及1,2-異構體)、異伸丙基雙(環己醇)；二乙二醇、二丙二醇、乙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、及類似物；及任何上述物質之混合物。如前所述及，在某些實例中小部分(少於約20當量%)雙官能性增鏈劑可換為三官能性增鏈劑，而不會降低最終形成之TPU的熱塑性；示例性該等增鏈劑係甘油、三羥甲基丙烷及類似物。

當任何以上所描述及例舉之二醇增鏈劑可單獨或混合使用時，較佳係由1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、乙二醇、及二乙二醇單獨使用或相互混合或與先前指定之一種或多種脂肪族二醇混合使用。

聚二醇與該增鏈劑之當量比可根據TPU產品所需的硬度大幅變化。通常而言，該等比例係在約1:1至約1:20之間的各自範圍內，較佳係約1:2至約1:10之間。同時異氰酸酯當量與含活性氫材料之當量的總體比例係在0.90:1至1.10:1之間，且較佳係0.95:1至1.05:1。

形成TPU的成分可在有機溶劑中反應，但較佳係在無溶劑下，於約125°C至約250，較佳於約160°C至約225°C下，藉由熔融-擠出法反應。

用於製備本發明之組合物的反應混合物中經常可以(但非必須)包含觸媒。相關技藝中常用於催化異氰酸酯與含反應性氫之化合物之反應的任何觸媒皆可用於此目的；參見，例如，Saunders等人，Polyurethanes, Chemistry and

Technology, Part I, Interscience, New York, 1963, 228-232 頁；亦參見，Britain 等人，J. Applied Polymer Science, 4, 207-211, 1960。該等觸媒包括鈹、鉛、錫、鐵、銻、鈾、鎘、鈷、鈦、鋁、汞、鋅、鎳、鉍、鉬、鈳、銅、錳、銨，及膦及三級有機胺的有機及無機酸鹽，及有機金屬衍生物。代表性有機錫觸媒係辛酸亞錫、油酸亞錫、二辛酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫，及類似物。代表性三級有機胺觸媒係三乙基胺、三仲乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺、N,N,N',N'-四乙基伸乙基二胺、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、N,N,N',N'-四甲基-胍、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺，及類似物。使用的觸媒量通常占反應物總重量之約0.02重量%至約2.0%之範圍內。

若需要，該等聚胺基甲酸酯可在任何適當的製備階段併入添加劑，例如顏料、填料、潤滑劑、安定劑、抗氧化劑、著色劑、阻燃劑、及類似物，其等係通常與聚胺基甲酸酯彈性體一起使用。

3. 製造非氫化嵌段之方法

形成本發明之非氫化共聚物的陰離子溶液共聚作用可藉由已知及先前曾使用的方法及材料進行。通常選用已知的輔助材料，包括聚合引發劑、溶劑、促進劑及結構改質劑，達成陰離子性聚合作用。

本發明之一態樣係控制選擇性氫化共聚物嵌段B及軟化改質劑中之共軛二烯烴的微結構或乙烯基含量。該術語

「乙烯基含量」指的事實為：共軛二烯烴係藉由1,2-加成反應而聚合(以丁二烯為例，若以異戊二烯為例則為3,4-加成反應)。儘管純「乙烯基」僅在1,3-丁二烯之1,2-加成聚合的情況下形成，但異戊二烯的3,4-加成聚合(及其他共軛二烯烴的類似加成反應)對嵌段共聚物之最終性質的影響將類似。該術語「乙烯基」指聚合物鏈上存在的側接乙烯基。當提及丁二烯作為共軛二烯烴時，以質子NRM分析測定，共聚物嵌段中最好約5至約20莫耳%縮合的丁二烯單位具有1,2-乙烯基組態。

作為聚合作用載劑的溶劑可係任何不與所形成聚合物之活性陰離子鏈端反應的烴，其在工業聚合設備中易處理，且為產品聚合物提供適宜的溶解特性。舉例而言，通常缺少可電離氫的非極性脂肪烴特別適合作為溶劑。經常使用的溶劑係環烷烴，如：環戊烷、環己烷、環庚烷、及環辛烷，其等皆相當非極性。其他合適的溶劑將為熟習此項技術者所熟知，且可依一組指定的處理條件(溫度係納入考慮的一個主要因素)選擇有效進行之溶劑。

用於製備本發明新穎的選擇性氫化共聚物及軟化改質劑之初始材料包括起始單體。烯基芳烴可選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、及對-丁基苯乙烯或其混合物。其中以苯乙烯最佳，且可自許多製造商取得相當便宜之商品。

文中使用的共軛二烯烴係1,3-丁二烯及經取代的丁二烯，例如異戊二烯、戊間二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、

及1-苯基-1,3-丁二烯，或其混合物。其中以1,3-丁二烯最佳。如文中及請求項中所使用，「丁二烯」特指「1,3-丁二烯」。

其他用於陰離子共聚作用之重要初始材料包括一種或多種聚合引發劑。在本發明中，該等包括，例如，烷基鋰化合物及其他有機鋰化合物，如：第二丁基鋰、正丁基鋰、第三丁基鋰、戊基鋰及類似物，其包括二引發劑(如：間二異丙烯基苯的二-第二丁基鋰加合物。其他該等二引發劑係揭示於美國專利案第6,492,469號中。各種聚合引發劑中，較佳係第二丁基鋰。可以根據每條所需聚合物鏈，以一個引發劑分子為基準計算聚合作用之混合物(包括單體及溶劑)之引發劑用量。該鋰引發劑方法已為吾人所熟知及描述於，例如，美國專利案4,039,593及Re.27,145中，其描述內容係以引用的方式併入本文中。

製備本發明之共聚物的聚合條件通常類似於一般用於陰離子聚合者。在本發明中，聚合作用較佳係在約-30°C至約150°C之溫度下實施，更佳係約10°C至約100°C，且基於產業限制，最佳係約30°C至約90°C。其較佳係在氮的惰性氛圍中實施，及亦可於約0.5至約10 bars的壓力下完成。該聚合作用通常需要少於約12小時，且可在約5分鐘至約5小時內完成，此取決於溫度、單體組分之濃度、聚合物之分子量及使用的分散劑量。

如文中所使用，「熱塑性嵌段共聚物」係定義為具有至少一種或多種單烯基芳烴(如：苯乙烯)之第一嵌段及一種

或多種二烯烴之第二嵌段之嵌段共聚物。製備該熱塑性嵌段共聚物的方法係藉由任何通常已知用於嵌段共聚合的方法。本發明包括作為實施例之熱塑性共聚物組合物，其可為二嵌段、三嵌段共聚物、四嵌段共聚物或多嵌段組合物。在二嵌段共聚物組合物之實例中，一個嵌段係基於烯基芳烴的均聚物嵌段，及與之聚合的係二烯烴之聚合物之第二嵌段。在三嵌段組合物之實例中，其包含作為終端嵌段之基於烯基芳烴的玻璃質均聚物及作為中間嵌段之二烯烴。在製備三嵌段共聚物組合物中，二烯烴聚合物在文中稱為「B」，及基於烯基芳烴的均聚物稱為「A」。A-B-A三嵌段組合物可藉由序列聚合或偶合法製造。除了直鏈的A-B-A組態外，該等嵌段之結構可形成輻射狀(分支鏈)聚合物(A-B)_nX，或兩種類型的結構可組成混合物。某些A-B二嵌段聚合物可以存在，但較佳為至少約90重量%嵌段共聚物係A-B-A或輻射狀(或分支鏈狀，以使每個分子具有兩個或多個終端樹脂狀嵌段)，以賦予強度。

輻射狀(分支鏈)聚合物的製備需要一個稱為「偶合」的後聚合步驟。有可能得到選擇性氫化之分支鏈嵌段共聚物及/或定製之分支鏈軟化改質劑。在上述選擇性氫化嵌段共聚物的輻射狀通式中，n為2至約30之間的整數，較佳為約2至約15，及X係偶合劑的殘體或殘基。相關技藝已知有多種偶合劑，且包括例如，二鹵烷烴、鹵化矽、矽氧烷、多官能性環氧化物、矽石化合物、單羥基醇與羧酸的酯(例如己二酸二甲酯)及環氧化油。星形聚合物係藉由如，

例如美國專利案第3,985,830、4,391,949、及4,444,953號及加拿大專利案第716,645號中所揭示之聚烯基偶合劑製得。適宜的聚烯基偶合劑包括二乙烯基苯、及較佳係間二乙烯基苯。較佳係四烷氧基矽烷(如：四乙氧基矽烷(TEOS))、脂肪族二酯(如：己二酸二甲酯及己二酸二乙酯)、及二縮水甘油基芳香族環氧化合物(例如由雙苯酚A及表氯醇反應得到的二縮水甘油基醚)。

其他可以用於進一步修飾該等聚合物組態之可能後聚合處理法包括鏈終止法。鏈終止法簡單地阻止進一步聚合，由此阻止分子量增長超過所需值。此點可藉由鈍化活性金屬原子(特定言之活性鹼金屬原子)，及更佳係當所有單體已經聚合後，使留下的活性鋰原子鈍化而完成。有效之鏈終止劑包括水、醇類(例如甲醇、乙醇、異丙醇、2-乙基己醇、其混合物及類似物)、及羧酸(如：甲酸、乙酸、馬來酸、其混合物及類似物)。參見，例如，美國專利案4,788,361，其揭示內容以引用的方式併入本文中。先前技術中已知其他用於鈍化活性或活潑金屬原子位置之化合物，且任何該等已知之化合物亦可使用。

控制各種不同嵌段之分子量亦很重要。如文中所使用，術語「分子量」指共聚物之嵌段聚合物的真實分子量(g/mol)。該說明書及請求項中所指的分子量可係藉由凝膠滲透色譜法(GPC)，利用聚苯乙烯校準標準物測量，例如根據ASTM 3536測量。GPC係一種熟知的方法，其中聚合物係根據分子大小而分離，最大的分子首先洗提。利用商

業上獲得的聚苯乙烯分子量標準物校準該色譜儀。利用如此經校準之GPC測量的聚合物分子量係苯乙烯等效分子量。當已知該聚合物中苯乙烯含量及二烯烴片斷中乙烯基含量時，該苯乙烯等效分子量可換算為真實分子量。使用的檢測器較佳係紫外線及折光率檢測器之組合。文中所表述的分子量係在GPC痕量之峰值處測量，換算為真實分子量，及通常稱為「峰值分子量」。

4. 最終步驟

所有聚合之後的最終步驟係用於去除溶劑中最終聚合物的最終處理。各種方式及方法已為熟習此項技術者所熟知，且包括利用蒸汽蒸發溶劑、及凝結該聚合物後過濾。最終成果係一種根據其性質適用於各種具有挑戰性的應用中之「潔淨」的嵌段共聚物組合物。

5. 最終用途及應用

本發明聚合物組合物可用於一系列應用中。以下係多種潛在最終用途或應用的部分列表：包覆成型、個人衛生、模製及擠出物、隔離層、包裝、密封物(例如合成的軟木塞及封蓋)、管材、鞋子、容器(包括食品或飲料容器)、汽車內裝應用、窗戶密封條、油凝膠、發泡產品、纖維(包括雙組分纖維及單絲纖維)、膠黏劑、化妝品及醫療用品。

最後，本發明之共聚物組合物可與其他對該共聚物性質無負面影響之組分混合。可作為其他組分的示例性材料可包括(但不限於)顏料、抗氧化劑、安定劑、界面活性劑、蠟、促進流動劑、傳統的加工油、溶劑、粒子、及添加用

於增強該組合物之加工性能及粒料處理的物質。下列實例僅供闡述性，並無意且不應以任何方式構成限制本發明之範圍。

實例#1

在實例#1中，將苯乙烯/異戊二烯嵌段共聚物與熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體混合，以製備具有極佳光透明度之流動性良好的低硬度組合物。所使用的非氫化嵌段共聚物係KRATON[®] D-1161嵌段共聚物，其係含有15%苯乙烯且符合本發明限制之SIS直鏈三嵌段共聚物。TPU係ESTANE[®] 58300，其係用於擠出及射出成型應用之基於TPU的聚醚，且可自Lubrizol公司得到。該等混合物係利用不同量之D-1161，及在190至220°C溫度下藉由雙螺旋擠出機製得。結果如表#1所示，且顯示D-1161係TPU之極佳改質劑，其形成具有減低的硬度及極佳光透明度之組合物。如表1所示，具有氫化苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物之對照例CEX-1及CEX-2比根據本發明之實例顯示較差之性質(例如透光率及泰伯爾(taber)磨損性)。

表#1

| 樣品 | E53800 | 實例1 | 實例2 | 實例3 | 對照例1 | 對照例2 |
|--------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|
| E53800,重量% | 100 | 80 | 60 | 20 | 60 | 60 |
| D-1161, 重量% | 0 | 20 | 40 | 80 | | |
| G-1657, 重量% | | | | | 40 | |
| RP-6936, 重量% | | | | | | 40 |
| 主要性質 | | | | | | |
| 硬度, 邵爾A | 76 | 71.3 | 62.2 | 37.3 | 63.5 | 72.8 |
| 伸長率, %, MD/TD | 778/756 | 801/733 | 773/696 | 1246/1308 | 748/770 | 528/553 |
| 抗張強度psi, MD/TD | 2369/2107 | 1926/1399 | 1446/989 | 1161/836 | 1254/1352 | 750/1045 |
| 泰伯爾磨損性 mg/1000轉 | 33.3 | | 469.1 | | 1023.5 | |
| 透光率, % | 89.2 | 87.2 | 87.6 | 85.9 | 31.1 | 65.2 |

以下測試係用於分析該等結果：

- 在 230 C/5kg 下測量乾燥化合物球粒之 MFR，或熔融流動速率。
- 根據 ASTM D2240 檢測硬度。
- 根據 ASTM D-412 測量張力性質。
- 根據 ASTM 3389-94(99)(H18 磨耗輪，1000 g 載荷及 1000 轉)，藉由泰伯爾重量損耗測量泰伯爾磨損性。
- 根據 ATSM D1003 測量光透明度。

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： 98123126 G7L 15/08 (2006.01)

※ 申請日： 98.7.8 ※IPC 分類： C08L 5/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08J 5/00 (2006.01)

熱塑性聚胺基甲酸酯/嵌段共聚物組合物

THERMOPLASTIC POLYURETHANE/BLOCK COPOLYMER
COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種新穎的組合物，其包含(a)單烯基芳烴及異戊二烯之陰離子嵌段共聚物，及(b)熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。本發明亦包含製造該等組合物之方法及該等組合物之各種最終用途及應用。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to novel compositions comprising (a) anionic block copolymers of mono alkenyl arenes and isoprene, and (b) thermoplastic polyurethane elastomers. Also included are processes for the manufacturing such novel compositions and various end-uses and applications for such compositions.

七、申請專利範圍：

1. 一種新穎的嵌段共聚物組合物，其根據ASTM D2440具有小於70之邵爾A(Shore A)硬度及根據ASTM D1003具有大於80%之透明度，且包含：

(a) 約5至約50重量%非氫化嵌段共聚物，其通用組態係A-B、A-B-A、A-B-A-B、 $(A-B)_n$ 、 $(A-B-A)_n$ 、 $(A-B-A)_nX$ 、 $(A-B)_nX$ 或其混合物，其中n係2至約30之間的整數，及X係偶合劑殘基及其中：

i. 每個A嵌段係單烯基芳烴聚合物嵌段及每個B嵌段係異戊二烯嵌段。；

ii. 每個A嵌段具有約3,000至約60,000的數量平均分子量及每個B嵌段具有約30,000至約300,000的數量平均分子量；及

iii. 該非氫化嵌段共聚物中單烯基芳烴之總含量係約5重量%至約50重量%；及

(b) 約50至約95重量%熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

2. 根據請求項1之組合物，其中該單烯基芳烴係苯乙烯。
3. 根據請求項2之組合物，其中該嵌段共聚物含有約10至約30重量%苯乙烯。
4. 根據請求項3之組合物，其中該非氫化嵌段共聚物係選自由以下組成之群：(i)總體結構為A-B-A的嵌段共聚物，該嵌段A具有5,000至45,000之間的分量，該嵌段B具有30,000至300,000之間的分量，及(ii)總體結構為 $(A-B)_nX$ 的嵌段共聚物，其中n為2至6，該嵌段A具有

5,000至45,000之間的分子量，該嵌段B具有30,000至150,000之間的分子量。

5. 根據請求項3之組合物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯係衍生自有機二異氰酸酯、至少一種聚合二醇、與至少一種雙官能性增鏈劑之反應得到。
6. 根據請求項5之組合物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯係衍生自4,4'-亞甲基雙(異氰酸環己基酯)、分子量2,000之聚乙烯氧基封端的聚丙烯氧基二醇、及1,4-丁二醇。
7. 根據請求項5之組合物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯係源自4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯基酯)、分子量為2,000及700之聚丁烯己二酯二醇的混合物，及1,4-丁二醇。
8. 根據請求項3之組合物，其中該熱塑性聚胺基甲酸酯係基於聚醚的聚胺基甲酸酯。
9. 根據請求項3之組合物，其中該聚胺基甲酸酯之含量係約20至約80重量%。
10. 一種包含如請求項1之組合物之物件，其中該物件係由選自由射出成型、包覆成型、浸漬、擠出、旋轉成型、凝塑成型、纖維紡紗、製膜或發泡組成之群的方法而形成。
11. 一種包含如請求項1之組合物之物件，其中該物件係選自由密封物、合成軟木塞、封蓋、管材、食品容器、飲料容器、汽車內裝零件、窗戶密封條、油凝膠、發泡產品、雙組分纖維、單絲纖維、膠黏劑、化妝品及醫療用品組成之群。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)