

公告本

408139

88年12月17日修正
補充

申請日期	86. 11. 04.
案 號	86116346
類 別	C08G 18/00

A4

C4

說明書修正本(含申請專利範圍)(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

408139

一、發明 名稱	中 文	用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯之組合物
	英 文	"COMPOSITION FOR MAKING THERMOPLASTIC POLYURETHANES"
二、發明 創作人	姓 名	1.達爾 李 漢德林二世 2.米歇爾 艾倫 瑪斯
	國 籍	1-2均美國
	住、居所	1.美國德州休斯頓市溫雪斯道2816號 2.美國德州里奇蒙市舊迪克希路2411號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特命30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬

裝

訂

線

公告本

408139

88年12月17日修正
補充

申請日期	86. 11. 04.
案 號	86116346
類 別	C08G 18/00

A4

C4

說明書修正本(含申請專利範圍)(88年12月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

408139

一、發明 名稱	中 文	用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯之組合物
	英 文	"COMPOSITION FOR MAKING THERMOPLASTIC POLYURETHANES"
二、發明 創作人	姓 名	1.達爾 李 漢德林二世 2.米歇爾 艾倫 瑪斯
	國 籍	1-2均美國
	住、居所	1.美國德州休斯頓市溫雪斯道2816號 2.美國德州里奇蒙市舊迪克希路2411號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商蜆殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特命30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期：1996年10月16日 案號：60/028598

☐有 ☐無主張優先權
☐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

五、發明說明(1)

本發明有關一種用以製備熱塑性聚胺甲酸酯之方法，及一種製備熱塑性聚胺甲酸酯組合物之方法。

基於聚異氰酸酯與聚合二醇之反應之鑄造及熱塑性聚胺甲酸酯組合物係眾所周知之彈性體、黏著劑、密封劑、彈性表面塗層、及用於金屬及塑料之塗層。

如下文所詳述，本發明聚胺甲酸酯係基於聚二烯二醇、異氰酸酯、及相對低分子量鏈延伸二醇。此組合物中，聚二烯充作聚胺甲酸酯之柔軟橡膠部分。該二異氰酸酯及鏈延伸性二醇一起反應而形成聚合物之剛性區段。因為異氰酸酯及醇之反應性，該聚二烯之末端化學鍵結於該硬質區段。如此而形成分段之嵌段共聚物。

強度及其他物性係自分段之嵌段共聚物聚胺甲酸酯之分子結構所衍生。於其高分子量聚合形式中，柔軟及硬質區段明顯地不相容，而分成個別之功能區域。此種排列中，柔軟區段充作橡膠聚合物，經由硬質區段之凝析及玻化或結晶而物理性地交聯。重要的是最終高分子量形式中所存在之硬質及柔軟區段間之不相容性。若無此種不相容性，則皮革狀材料因為低溫性質較差，而上限工作溫度較低，致使應用範圍受限。

雖然高分子量聚胺甲酸酯之硬質及軟質區段間具有不相容性極重要，但此種高度不相容性需不擴充至未反應成分之情況。充分化學反應及高聚物形成需要使反應物間親密地接觸。若反應物不相容，則僅能達到分子量聚胺甲酸酯，而此等具有低強度且通常無法使用。

五、發明說明(2)

因此，最有用之分區嵌段共聚物聚胺甲酸酯係為其中反應性成份。具有相容性，但隨著反應之進行，分子量增加分成橡膠軟性區段及剛性強化硬性區段。此種必需賦予此多成分聚合物之相容性平衡產生優越之物性。

習用聚胺甲酸酯採用聚酯及聚醚軟性區段。與此等多元醇間具有適當之相容性平衡之低分子量鏈延伸劑係眾所周知。本發明採用飽和聚二烯二醇，具有大幅相異之相容性特性。飽和聚二烯二元醇之用途與其優越之熱、UV及水解安定性、及其優越之低溫機械性有關。下文所描述之新穎組合物含有特定類型之低分子量鏈延伸劑，具適當之相容性平衡性，而產生具有高強度及硬度之聚胺甲酸酯。

使用聚二烯二醇及特定二醇鏈延伸劑所製造之聚胺甲酸酯組合物係描述於1997年1月9日所公告之WO 9700901中。其中所描述之組合物含有鏈延伸劑，其為低分子量二醇。該鏈延伸劑之目的係增加聚胺甲酸酯組合物中硬性區段之含量(異氰酸酯含量加鏈延伸劑含量)。此等聚胺甲酸酯組合物之許多應用中需要高硬度及高拉伸性。其中一個實例為滑雪靴，其無法柔軟而可撓。WO 9700901所述之鏈延伸劑—極性及非極性兩者—皆無法與聚二烯二醇及異氰酸酯充分相容。使用彼等鏈延伸劑製造相容性組合物時，硬性區段之含量—即異氰酸酯及鏈延伸劑之含量—需保持相對底。WO 9700901中之實例描述含有由13.8重量%至35.4重量%之比例的硬性區段的組合物。即使有此種限制，仍需有特別之溶劑方法以使諸如2-乙基-1,3-己烷二醇及1,4-丁二醇之極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

性鏈延伸劑充分相容。此種方法具有包括去除及回收高比例之溶劑的缺點。較佳係可不使用溶劑方法地製造增加強度及硬度之此等及其他組合物。

現在已發現可提供具有較佳硬度及強度性質之熱塑性聚胺甲酸酯組合物。

根據本發明提供一種用於製備聚胺甲酸酯之組合物，其包含之原始成份有：

- (a) 由1至80重量%之聚二烯二醇，每個分子具有由1.6至2個末端羥基，數量平均分子量介於由500至20,000範圍內；
- (b) 由20至99重量%之用以提供硬性區段之組合物，其包含每個分子具有兩個異氰酸酯基之異氰酸酯及充作鏈延伸劑之二聚物二醇，以及一額外的不相容性鏈延伸劑。

較佳聚二烯二醇每個分子具有1.8至2個，更佳1.9至2個末端羥基。該聚二烯二醇之較佳數量平均分子量(Mn)介於由1,000至10,000範圍內。異氰酸酯(NCO)相對於整體OH之較佳莫耳比介於由0.9至1.1範圍內。聚二烯二醇以氫化聚異戊間二烯二醇為佳，或以氫化聚丁二烯二醇更佳。

本發明所用之聚二烯二醇可簡便地陰離子性製備，例如美國專利第5,376,745，5,391,663，5,393,843，5,405,911及5,416,168號所述。該聚二烯二醇每個分子具有由1.6至2個末端羥基，由1.8至2個更佳，而由1.9至2個最佳，而數量平均分子量介於500至20,000範圍內，而由1,000至10,000範圍內更佳。以氫化聚丁二烯二醇較佳，而此等之1,4-加成介於30%及70%之間較佳，以使黏度最低。

五、發明說明(4)

聚合使用單鋰或二鋰起始劑開始，於各個鋰部位構成活聚合物主鏈。共軛二烯一般為1,3-丁二烯或異戊間二烯。該陰離子性聚合係於有機溶劑中之溶液中進行，一般為諸如己烷、環己烷或苯之烴，但亦可使用諸如四氫呋喃之極性溶劑。當共軛二烯為1,3-丁二烯且當形成之聚合物經氫化時，丁二烯於諸如環己烷之烴溶劑中進行之陰離子性聚合一般係以諸如二乙醚或葛來米(glyme)(1,2-二乙氧乙烷)之結構調節劑控制，以得到所需量之1,4-加成。氫化聚丁二烯聚合物中低黏度及高溶解度之最佳平衡係存在於40-60%範圍內之1,4-丁二烯含量下。此種丁二烯微結構係於50℃下於含有約6體積%之二乙醚或約1000 ppm葛來米之環己烷中於聚合期間達成。

陰離子性聚合係藉著於終止前添加官能化劑而終止，例如美國專利第5,391,637，5,393,843，及5,418,296號所述，但以氧化乙烯較佳。

較佳二鋰起始劑係藉著兩莫耳第二丁基鋰與一莫耳二異丙烯基苯反應而形成。此起始劑係用於在包含90重量%環己烷及10重量%二乙醚之溶劑中使丁二烯聚合。該二起始劑相對於單體之莫耳比決定了聚合物之分子量。活聚合物隨之以兩莫耳氧化乙烯保護，以兩莫耳甲醇終止，而產生所需之聚二烯二醇。

該聚二烯二醇亦可使用單鋰起始劑製造，其含有被保護成甲矽烷醚形式之羥基(例如美國專利第5,376,745號及第5,416,168號)。適當之起始劑係為羥丙基鋰，其中羥基被保

五、發明說明(5)

護成三甲基甲矽烷醚形式。此單鋰起始劑可用以在煙或極性溶劑中使丁二烯聚合。起始劑相對於單體之莫耳比決定聚合物之分子量。活聚合物隨後以1莫耳氧化乙烯保護，並以1莫耳甲醇終止，以產生單羥基聚二烯聚合物。隨後於水存在下藉酸催化切除甲矽烷醚，產生所需之二羥基聚二烯二醇。

聚丁二烯二醇經氫化，使該二醇中之碳對碳雙鍵至少90%飽和，以至少95%較佳。此等聚合物及共聚物之氫化可藉著各式各樣已知方法進行，包括於諸如雷氏鎳(Raney Nickle)之催化劑、諸如鉑之貴金屬、可溶性過渡金屬催化劑及鈦催化劑存在下氫化，例如美國專利第5,039,755號所描述。特佳催化劑係為2-乙基己酸鎳與三乙基鋁之混合物。

聚丁二烯聚合物應具有不低於約40%之1,2-丁二烯加成，因為於氫化後，若含低於約40%之1,2-丁二烯加成，則該聚合物於室溫下係為蠟狀固體。欲使該二醇之黏度最低，則該1,2-丁二烯含量應介於約40及60%之間。異戊間二烯聚合物之1,4-異戊間二烯加成低於80%，以降低Tg及黏度。該二烯微結構一般係於氯仿中藉¹³C核磁共振(NMR)測定。

該聚二烯二醇一般羥基當量係介於約250及約10,000之間，而介於500及5,000之間較佳。因此，就二羥基聚二烯二醇聚合物而言，適當之尖峯分子量係介於500及20,000之間，以介於1,000及10,000之間較佳。

此處之尖峯分子量意指藉凝膠滲透層析(GPC)測定而以

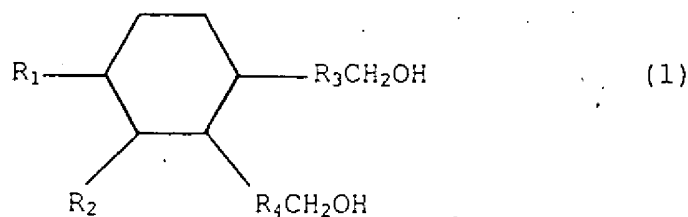
五、發明說明(6)

具有已知之尖峯分子量的聚丁二烯標準物校正之尖峯分子量。此等尖峯分子量極接近數量平均分子量。供 GPC 分析使用之溶劑係為四氫呋喃。

本發明所用之異氰酸酯係為每個分子具有兩個異氰酸酯官能基之二異氰酸酯，因其與實際二醇結合時產生熱塑性聚胺甲酸酯組合物。適當二異氰酸酯之實例包括 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯之異構物的混合物、甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯 (isophoronediiisocyanate)、己二異氰酸酯、乙二異氰酸酯、及對苯二異氰酸酯。

較佳異氰酸酯係選自 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、己二異氰酸酯、乙二異氰酸酯、及對苯二異氰酸酯。

本發明組合物含有充作鏈延伸劑之二聚物二醇。二聚物二醇係描述於美國專利第 5,101,009 號中，其中“二聚物二醇”係定義為下式 (1) 之二醇化合物，其係使具有介於 15 至 21 個間之碳原子之不飽和脂肪酸二聚化，隨後將所得之二聚物溶液還原，使其成為含量為該二聚物溶液之至少 50 重量% 之主成分：



五、發明說明(7)

其中 R_1 至 R_4 各為不飽和直鏈有機基，其中碳原子總數介於22至34之間，詳言之， R_1 及 R_2 可相同或相異且表示烷基，而 R_3 及 R_4 可相同或相異而各表示伸烷基。

通式(1)定義範圍內之二聚物二醇之典型實例係為其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 之碳原子總數為28者，即含有36個碳原子之二聚物二醇。

較佳二聚物二醇含有36個碳原子。其中一種極適當之該二聚物二醇係自藉著不飽和 C_{18} 脂肪酸於中間分子之二聚化而製得之二聚物酸衍生，係由例如Henkel Corp., USA販售。

該二聚物二醇鏈延伸劑為本發明之關鍵部分，因其與本發明聚二烯聚胺甲酸酯組合物之聚二烯及聚胺甲酸酯成分適當地相容。其相容性高至不需使用下文將詳述之一般低分子量極性二醇鏈延伸劑所需之特定依賴溶劑之加工技術，即可與異氰酸酯結合而於聚胺甲酸酯組合物中摻入高達90百分比或更高之硬性區段。理論上二聚物二醇之相容性更高，因為係為相對大型(例如 C_{36})脂族主鏈，故末端羥基相對於分子極性之整體分佈低。

該聚胺甲酸酯組合物中硬性區段之百分比具重要性，因其決定最終聚胺甲酸酯之強度、硬度及剛性。其係藉著摻入較高比例之二異氰酸酯及鏈延伸劑而增高。此等硬性區段一般為極性，與其他脂族成份之相容性極為有限。二聚物二醇之使用者可構建高硬度及強度和極性之飽和聚胺甲酸酯，因為此鏈延伸劑之極性降低，故形成與飽和聚二烯二醇之相容性。

五、發明說明(8)

該二聚物二醇之優點在聚胺甲酸酯組合物之硬性區段含量為30%或較高時大幅增高。二聚物二醇於該濃度下與聚二烯二醇之相容性較其他此處討論之鏈延伸劑高出許多。此外，該二聚物二醇可用以使該組合物之硬性區段含量高達90%或更高。

該二聚物二醇鏈延伸劑係與其他鏈延伸劑合併使用，因已發現其與其他先前使用而基本上與此等聚胺甲酸酯組合物不相容而需要特別處理以與其他成份充分反應之鏈延伸劑之相容性增加。該等不相容極性鏈延伸劑之實例包括不含碳側鏈之直鏈延伸劑，諸如1,4-丁烷二醇、1,3-丙烷二醇、乙二胺及1,6-己烷二醇。該等不相容鏈延伸劑可包含由1至90重量%之鏈延伸劑總含量。亦可包含其他分枝鏈延伸劑，但不如直鏈延伸劑般地有助於增加該聚胺甲酸酯組合物之結晶度。如同該二聚物二醇地有助於增加硬度及強度。該分枝鏈延伸劑包括低分子量二醇，其具有甲基、乙基或高級碳側鏈，使此等二醇之極性較低，因此本身與非極性氫化聚二烯相容性更高。該等鏈延伸劑之實例有2-乙基-1,3-己烷二醇(PEP二醇)、1,2-丙烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇(BEP二醇)、及2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇(TMP二醇)。

根據一個本發明較佳具體實例，提供硬性區段之組合物亦含有其他鏈延伸劑，選自包括丁烷二醇、丙烷二醇、丁基-乙基丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、及己烷二醇。

用於製造熱塑性聚胺甲酸酯之較佳方式係使用預聚物方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明(9)

法，其中該異氰酸酯成份先與聚二烯二醇反應，以形成異氰酸酯末端化之預聚物，隨之再與二聚物二醇及任何其他選擇之鏈延伸劑反應。該聚胺甲酸酯組合物可調配成可使用無溶劑預聚物方法製造彈性體。

於無溶劑預聚物方法中，該聚二烯二醇係加熱至至少70℃且不高於100℃，隨之於氮流下與所需量之異氰酸酯混合至少30分鐘。添加所需量之二聚物二醇及其他鏈延伸劑，並充分混合。混合物隨後倒入經脫模化合物處理之加熱模具中。於90至110℃下於模具中熟化數小時而形成聚胺甲酸酯組合物。

第二種製造熱塑性聚胺甲酸酯之較佳方式係使用單塞法(one-shot method)。此法中，聚二烯二醇及鏈延伸二醇混合並加熱至90℃至100℃。二異氰酸酯個別加熱至70℃至80℃。二異氰酸酯導入聚二烯二醇加鏈延伸二醇混合物中，此多成分混合物劇烈攪拌1分鐘。反應混合物倒入預熱至105℃及 138×10^6 Pa (20,000磅每平方英吋)壓力下之鐵弗龍模具中，並於此條件下保持1小時。形成之聚胺甲酸酯於室溫下後續熟化，並於105℃下歷經16小時。

聚合方法可於催化劑存在下進行。可用以加速NCO/OH反應之催化劑係為二級胺，諸如四甲基丁烷二胺、及三乙胺、吡啶、1,4-二氮雜(2,2,2)雙環辛烷及有機金屬化合物，諸如二辛酸錫及二(十二酸)二丁基錫。此等催化劑用量係介於0.001重量%至1.0重量%範圍內。

本發明另外提供一種製備熱塑性聚胺甲酸酯組合物之方法，其包括前述本發明組合物之成份：二聚物二醇、及另

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

五、發明說明 (10)

一種鏈延伸劑於使用時一起反應，反應係於聚烯二醇及二異氰酸酯間之反應之間或之後進行。

根據本發明，提供一種根據前述方法製備之熱塑性胺甲酸酯組合物，視情況含有至少一種選自填料及安定劑之其他成份。

各式各樣之填料皆可用於本發明調配物中。適當填料包括碳酸鈣、黏土、滑石、氧化鋅、二氧化鈦及二氧化矽。填料用量通常介於0至約800 phr(每百重量份數樹脂，即，(a)+(b))，視所用之填料種類及該調配物之用途而定。填料應充分乾燥，使吸附之水氣不干擾聚異氰酸酯及該飽和多羥基化聚二烯聚合物間反應。

技藝界已知之安定劑亦可摻入組合物中。此等可於產品使用期間用以對抗例如氧、臭氧及紫外光輻射。此等亦可用以安定化以對抗高溫處理期間之熱氧化降解。需避免干擾胺甲酸酯熱化反應之抗氧劑及UV抑制劑。較佳抗氧劑係為立體受阻酚化合物，如丁基化羥基甲苯。較佳UV抑制劑係為UV吸收劑，諸如苯並三唑化合物。安定劑於調配物中之含量與產品用途極為有關。若處理及耐用性必要條件適當，則調配物中安定劑含量低於約1 phr。若該聚胺甲酸酯於高溫下混合或若產物需使用許多年，則安定劑濃度需高達約10 phr。

本發明之一項特佳具體實例係提供一種用以製造熱塑性聚胺甲酸酯之組合物，其包含由1至80重量%氫化聚丁二烯二醇，其每個分子具有由1.9至2.0個末端羥基，1,4-加成介

五、發明說明 (11)

於 40 % 至 60 % 範圍內，而數量平均分子量介於由 1,000 至 10,000 範圍內，及 20 至 99 重量 % 提供硬性區段之組合物，其包含每個分子具有兩異氰酸酯基之異氰酸酯及混合之鏈延伸劑，其包含二聚物二醇加一或多種二醇，選自包括 2-乙基-1,3-己烷二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、及 1,6-己烷二醇，使 NCO/OH 總莫耳比為 0.9 至 1.1。

茲以下說明例進一步明瞭本發明，其中：

直鏈氫化丁二烯二醇聚合物，每個分子具有 1.93 個末端羥基，數量平均分子量 (Mn) 為 3400，丁二烯之 1,2-加成為 50%，係購自 Shell Chemical Company, USA，標為 KLP-L2203。此聚合物於 25 °C 下為黏稠液體，但於稍高溫下可輕易流動 (於 60 °C 下 2.5 Pa.s (2500 厘泊) 黏度)。此長鏈二醇係於與彼反應之前於氮流下加熱至 90 °C 而乾燥數小時。此係於 500 毫升玻璃瓶中進行。

所用之異氰酸酯係為 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI)。得自 Aldrich Chemical Co.，薄片形式，使用前儲存於冷凍器中。該二異氰酸酯在分配時保持於充填氮之乾燥箱中。該二聚物二醇得自 Henkel Corp.，使用分子篩乾燥。鏈延伸短鏈二醇在使用前於 50-60 °C 下於真空中乾燥 2-3 小時。

熱塑性聚胺甲酸酯係使用預聚物方法合成。所需之所有二異氰酸酯添加於乾燥熱聚合物。長鏈二醇與二異氰酸酯間之反應係於 90 °C 下進行 90 分鐘。反應期間，黏稠混合物使用高扭矩空氣驅動機械攪動器連續攪拌。預聚物合成結

五、發明說明(12)

束時，將預定量之預聚物添加於預熱玻璃瓶中。所需量之熱鏈延伸二醇(單獨二聚物二醇或與其他二醇結合)添加於預聚物中，使用高速“Cafcamo”混合器攪拌。此者進行二至三分鐘，隨之將混合物倒入塗有脫模劑之鋁盤中。聚胺甲酸酯熟化係於90℃下真空中進行16小時。NOC/OH之整體莫耳比皆為1.00。

機械試驗用之試樣係於150至170℃下於Carver壓機中，熔壓熱塑性聚胺甲酸酯製備。厚度0.03厘米(12密耳)之試樣係針對動態機械試驗(DMA)及張力試驗製備。張力強度及伸長度結果在0.32厘米(1/8英吋)厚試樣測量時無明顯變化。硬度測量係於堆疊成0.64厘米(1/4英吋)厚之0.32厘米(1/8英吋)厚試樣上進行。結果列於附表中。

動態機械試驗係使用於11Hz下操作之Imass“Rheovibron”裝置上進行。該材料之動態反應係於100℃-200℃下測定。低溫軟性區段T_g係於材料自完全玻璃化狀態加溫時於tan delta中之最大值。流動溫度係定義為該彈性模量開始直落液滴而硬性區段開始軟化之溫度。

拉伸性質係使用“Instron”拉伸試驗機測量。使用10英吋/分鐘之伸長率。

使用裝有蕭氏A探針之硬度計測量硬度。探針一試樣接觸時及歷經10秒鐘鬆弛時間後立即記錄該值。

對照例1

熱塑性聚胺甲酸酯係藉一般描述之無溶劑預聚物方法使用純二聚物二醇作為鏈延伸劑製造。製備含有22，30，

五、發明說明 (13)

37.5, 45, 80 及 90 重量%之硬性區段之聚胺甲酸酯。形成之聚合物之物性係列於表 1 之 PU1 至 PU6。此系統中達到之相容性適當平衡容許摻入高達 90 重量%之硬性區段含量。形成之強度係於 22% 硬性區段下之 552×10^3 Pa (80 磅每平方英吋) 至於 80% 硬性區段下之 27×10^6 Pa (3911 磅每平方英吋)。即時蕭氏 A 硬度於 22% 硬性區段下為 48, 而於 90% 硬性區段下為 87。

對照例 2

熱塑性聚胺甲酸酯係藉一般描述之預聚物方法, 使用純 2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇為鏈延伸劑而製造。製備含有 22, 30, 45, 及 80 重量%之硬性區段之聚胺甲酸酯。形成之聚合物之物性係列於表 1 之 PUA 至 PUD。雖然低硬性區段含量具有良好物性, 但硬性區段含量高於 45% 時相容性較差且性質較差。形成之最高強度係於 30% 硬性區段下之 23×10^6 Pa (3350 磅每平方英吋)。於 45% 硬性區段下降至 11.7×10^6 Pa (1700 磅每平方英吋), 而於 80% 硬性區段下再降至 2.62×10^6 Pa (380 磅每平方英吋)。

對照例 3

熱塑性聚胺甲酸酯係藉一般描述之預聚物方法, 使用純丁烷二醇為鏈延伸劑而製造。製備含有 22, 25, 及 30 重量%之硬性區段之聚胺甲酸酯。形成之聚合物之物性係列於表 1 之 PUE 至 PUG。在較差之相容限性限制了反應程度及形成之物性之前, 此系統中僅可摻入低量之硬性區段。形成之最高強度係於 20% 硬性區段下之 8.14×10^6 Pa (1180 磅每平方英吋)。

五、發明說明 (14)

吋)。當硬性區段增至 25 % 及 30 % 時，強度降至各為之 6.67×10^6 Pa (980 磅每平方英吋)，及 1.17×10^6 Pa (170 磅每平方英吋)。

表 1

含有單一鏈延伸二醇之聚胺甲酸酯之物性

聚合物	硬性 區段 含量 (%)	二聚物二醇 含量 (重量%)	低Tg (°C)	流動 溫度 (°C)	拉伸強度 ($\times 10^6$ Pa) (磅每平 英吋)	拉伸伸 長度 (%)	即時 硬度 蕭氏A	10秒 硬度 蕭氏A
PU1	22.0	100	-36	50	0.552(80)	870	48	37
PU2	30.0	100	-37	60	1.03(150)	880	54	46
PU3	37.5	100	-36	80	5.03(730)	1040	72	66
PU4	45.0	100	-40	84	5.17(750)	850	67	60
PU5	80.0	100	37	125	27(3911)	440	87	86
PU6	90.0	100	44	60	10.7(1550)	250	87	87
PUA	22.0	0*	-37	118	13.4(1940)	820	56	51
PUB	30.0	0*	-36	141	23(3350)	540	69	66
PUC	45.0	0*	-35	110	11.7(1700)	300	61	61
PUD	80.0	0*	-36	30	2.62(380)	16	76	73
PUE	20.0	0+	-37	160	8.14(1180)	490	57	55
PUF	25.0	0+	-38	165	6.76(980)	360	67	66
PUG	30.0	0+	-37	97	1.17(170)	150	63	57

* 使用純丁基-乙基-丙烷二醇 (BEPD) 延伸之鏈

+ 使用純丁烷二醇延伸之鏈

實施例 1

藉一般預聚物方法使用二聚物二醇與 2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇之混合物製造熱塑性聚胺甲酸酯。硬性區段含量為 30 至 45 重量%。該二聚物二醇構成鏈延伸劑所需重量之 50 或 75 重量%。此等聚胺甲酸酯之組成及形成之性質係

五、發明說明 (15)

列於表2之PU7至PU11。二聚物二醇之促相容效果由比較含有45%硬性區段之PU11—其為二聚物二醇/BEP二醇之75/25混合物，與表1中含有45%硬性區段—100% BEP 二醇—之PUC之性質而得證。此種鏈延伸劑摻合物之改良相容性產生改良之強度及伸長度。

實施例2

藉一般預聚物方法，使用二聚物二醇與丁烷二醇之混合物製造熱塑性聚胺甲酸酯。硬性區段含量係為30重量%。二聚物二醇構成鏈延伸劑所需量之50重量%。形成之物性列於表2之PU12中。二聚物二醇之促相容性係藉著比較表1中含有30%硬性區段之PU12及PU2—100%丁烷二醇—之性質而得證。該二聚物二醇之存在促使反應進一步地進行，而大幅增加流動溫度、強度及伸長度。

實施例3

如同實施例1之PU7般製造熱塑性聚胺甲酸酯，不同處係不使用前述丁二烯二醇聚合物，而使用Mn為3525(1H NMR)而當量為2060 g/mol OH之丁二烯二醇聚合物，其係使用第二丁基鋰及二異丙基苯作為起始劑系統。形成之物性列於表2之PU13中，而此等大體上與PU7者相同。

表2

含有混合鏈延伸二醇之聚胺甲酸酯彈性體之物性

聚合物	硬性 區段 含量 (%)	二聚物二醇 含量 (重量%)	低Tg (°C)	流動 溫度 (°C)	拉伸強度 ($\times 10^6$ Pa) (磅每平 英吋)	拉伸伸 長度 (%)	即時 硬度 蕭氏A	10秒 硬度 蕭氏A
-----	-----------------------	----------------------	-------------	------------------	--	------------------	-----------------	------------------

五、發明說明 (16)

PU7	30.0	50*	-36	110	13.7(1980)	700	65	58
PU8	30.0	75*	-37	107	15.2(2210)	750	69	59
PU9	37.5	50*	-33	123	14.5(2110)	520	74	68
PU10	37.5	75*	-35	91	6.9(1000)	780	64	54
PU11	45.0	75*	-37	96	15.4(2230)	590	77	68
PU12	30.0	50+	-36	173	21(3043)	710	58	51
PU13	30.0	50*			18(2610)	790	64	57

* 殘留 BEP 二醇

+ 殘留丁烷二醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

408139

四、中文發明摘要(發明之名稱: 用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯之組合物)

本發明提供一種用於製備熱塑性聚胺基甲酸酯之組合物，其包含之原始成份有：

(a) 由1至80重量%之聚二烯二醇，其每個分子具有由1.6至2個末端羥基，而數量平均分子量介於由500至20,000範圍內；

(b) 由20至99重量%之用以提供硬質區段之組合物，其包含每個分子中具有兩個異氰酸酯基之異氰酸酯，及充作鏈延伸劑之二聚物二醇；

一種製備熱塑性聚胺基甲酸酯組合物之方法及由彼所製之熱塑性聚胺基甲酸酯組合物。

英文發明摘要(發明之名稱: COMPOSITION FOR MAKING THERMOPLASTIC POLYURETHANES)

This invention provides a composition for making thermoplastic polyurethanes, comprising as initial components:

(a) from 1 to 80% by weight of a polydiene diol having from 1.6 to 2 terminal hydroxyl groups per molecule and a number average molecular weight in the range from 500 to 20,000;

(b) from 20 to 99% by weight of a hard segment-providing combination comprising an isocyanate having two isocyanate groups per molecule and, as a chain extender, a dimer diol;

a process for preparing a thermoplastic polyurethane composition and thermoplastic polyurethane composition resulting therefrom.

六、申請專利範圍

1. 一種用於製備熱塑性聚胺甲酸酯之組合物，其包含以下起始成份：
 - (a) 自1至80重量%之聚二烯二醇，其每分子中具有自1.6至2個末端羥基，且具一介於500至20,000範圍內之數量平均分子量；
 - (b) 自20至99重量%之提供硬性區段摻合物，其包含每分子中具兩個異氰酸酯基之異氰酸酯，及作為鏈延伸劑之二聚物二醇，以及一額外之不相容性鏈延伸劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚二烯二醇每個分子具有由1.9至2個羥基。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該聚二烯二醇具有介於由1,000至10,000範圍內之數量平均分子量。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該聚二烯二醇係為氫化聚丁二烯二醇或氫化聚異戊間二烯二醇。
5. 根據申請專利範圍第1或2項中任一項之組合物，其中於該提供硬性區段之組合物中，該額外之鏈延伸劑係選自包括丁烷二醇、丙烷二醇、丁基-乙基-丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、及己烷二醇。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該NCO相對於OH之整體莫耳比係介於0.9至1.1範圍內。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該異氰酸酯係選自包括4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、己二異氰酸酯、乙二異氰酸酯、及對苯二異氰酸酯。

六、申請專利範圍

1. 一種用於製備熱塑性聚胺甲酸酯之組合物，其包含以下起始成份：
 - (a) 自1至80重量%之聚二烯二醇，其每分子中具有自1.6至2個末端羥基，且具一介於500至20,000範圍內之數量平均分子量；
 - (b) 自20至99重量%之提供硬性區段摻合物，其包含每分子中具兩個異氰酸酯基之異氰酸酯，及作為鏈延伸劑之二聚物二醇，以及一額外之不相容性鏈延伸劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚二烯二醇每個分子具有由1.9至2個羥基。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該聚二烯二醇具有介於由1,000至10,000範圍內之數量平均分子量。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該聚二烯二醇係為氫化聚丁二烯二醇或氫化聚異戊間二烯二醇。
5. 根據申請專利範圍第1或2項中任一項之組合物，其中於該提供硬性區段之組合物中，該額外之鏈延伸劑係選自包括丁烷二醇、丙烷二醇、丁基-乙基-丙烷二醇、三甲基戊烷二醇、及己烷二醇。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該NCO相對於OH之整體莫耳比係介於0.9至1.1範圍內。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該異氰酸酯係選自包括4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、己二異氰酸酯、乙二異氰酸酯、及對苯二異氰酸酯。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1或2項之組合物，其中該二聚物二醇含有36個碳原子。
9. 一種製備熱塑性聚胺甲酸酯組合物之方法，其包括使根據申請專利範圍第1或2項之組合物之成分一起反應，其中該二聚物二醇及該額外之鏈延伸劑係於該聚烯二醇與該異氰酸酯間之反應期間或之後反應。
10. 一種根據申請專利範圍第9項製備之熱塑性聚胺甲酸酯組合物，其視需要地含有至少一種選自填料及安定劑之其他成份。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線