



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I624486 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：103103741

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08G18/42 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/08 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/04 美國

61/760,352

(71)申請人：盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(US)

美國

(72)發明人：梅爾茲 唐納德 A MELTZER, DONALD A. (US)；庫卡尼 帕拉維 KULKARNI, PALLAVI (IN)；華德 安東尼 J WALDER, ANTHONY J. (US)；伐卡斯 朱列斯 FARKAS, JULIUS (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW 200936693A

CN 101321796A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

透明疏水性熱塑性聚胺甲酸酯及其批次製程

CLEAR HYDROPHOBIC TPU AND BATCH PROCESS THEREOF

(57)摘要

一種透明疏水性熱塑性聚胺甲酸酯，其係藉由使(a)由二聚脂肪酸製成的疏水性多元醇，(b)直鏈二醇鏈伸長劑與支鏈二醇鏈伸長劑之鏈伸長劑混合物，和(c)二異氰酸酯反應來提供。較佳的多元醇是由 C₃₆ 二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應而得。較佳的鏈伸長劑混合物為重量比例為 75：25 的 1,12-十二烷二醇和 2-丁基-2-乙基丙二醇的摻合物。製造熱塑性聚胺甲酸酯的較佳製程為批次製程，其係在約 60°C 至 70°C 之間開始反應。

A clear hydrophobic TPU is provided by reacting (a) a hydrophobic polyol made from dimerised fatty acid, (b) a chain extender mixture of a linear diol chain extender and a branched diol chain extender, and (c) a diisocyanate. The preferred polyol is a C₃₆ dimer fatty acid reacted with 1,6-hexane diol. The preferred chain extender mixture is a 75:25 weight ratio blend of 1,12-dodecane diol and 2-butyl-2-ethyl propane diol. The preferred process to make the TPU is a batch process which starts the reaction between about 60°C to 70°C.

【0004】TPU 通常是親水性聚合物，其中以使用聚醚多元醇者(如聚乙二醇)最具親水性。使用聚酯多元醇的 TPU，例如由己二酸與 1,4-丁二醇反應所製得之多元醇製造的聚酯多元醇，也是親水性的。疏水性的 TPU 並不常見。

【0005】美國專利 2009/0192262 A1 號揭露了一種疏水性 TPU，其使用的是以二聚脂肪酸製成的聚酯多元醇。美國專利 2009/0192262 A1 號所製得的 TPU 是不透明的。

【0006】美國專利 2010/0056682 A1 號也揭露了一種疏水性 TPU，其使用的是以二聚脂肪酸製成的聚酯多元醇，以及作為加入至 TPU 的添加劑的礦物油。美國專利 2010/0056682 號所製得的 TPU 也是不透明的。

【0007】需要有一種疏水性 TPU，其具有比現有技術之疏水性 TPU 還要更高的透明度。

【發明內容】

【0008】本發明之疏水性 TPU 包含：

(a)至少一種疏水性多元醇，其中該疏水性多元醇係由含有 26 到 44 個碳原子的二聚脂肪酸製成之二酸聚酯多元醇；

(b)至少一種具有 10 至 14 個碳原子的直鏈二醇鏈伸長劑；

(c)至少一種具有 8 至 12 個碳原子的支鏈二醇鏈伸長劑，並且其中該支鏈鏈伸長劑至少有 2 個碳原子位於支鏈，其中該直鏈鏈伸長劑相對於該支鏈鏈伸長劑的重量比為約 70:30 至約 85:15；

- (d)至少一種二異氰酸酯；和
- (e)選用的至少一種胺甲酸酯觸媒之反應產物。

【0009】在最佳實施實例中，疏水性多元醇係由含有 36 個碳原子的二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應所產生的羥基封端聚酯多元醇。同樣的，在最佳實施實例中，直鏈二醇鏈伸長劑為 1,12-十二烷二醇(12 個碳原子)。較佳係使用 2-丁基-2-乙基丙二醇和/或 1,4-環己烷二甲醇做為支鏈二醇鏈伸長劑。也可以使用兩種或更多支鏈鏈伸長劑的摻合物。

【0010】在最佳實施實例中，所使用的二異氰酸酯為 4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)。胺甲酸酯觸媒係用於較軟等級的 TPU，例如 70-90 蕭氏 A 硬度。對於較硬等級的 TPU 而言，如 91 至 98 蕭氏 A 硬度，是不需要觸媒的。

【0011】本發明之疏水性 TPU 具有低的比重(比傳統的 TPU 低)，為約 0.90 至約 1.10 克/立方公分，並且較佳為約 0.95 至約 1.07 克/立方公分。

【0012】本發明之疏水性 TPU 的製造方法可以是任何一種製造 TPU 的一般方法。最常見的製程類型為一段式製程，其中反應物被送入雙螺桿擠壓機中，並且在擠壓機中進行反應。最佳製程為批式製程，其中至少兩種鏈伸長劑(直鏈鏈伸長劑和支鏈鏈伸長劑)係混合在一起，並且加熱以形成透明均勻的液態混合物。將疏水性多元醇添加至反應容器中，並且將加熱的鏈伸長劑混合物加到反應容器中，而與多元醇混合。二異氰酸酯被添加到

原子，較佳為 36 至 44 個碳原子，最佳為 36 個碳原子。衍生自 C_{18} 不飽和酸的二聚脂肪酸，包括亞麻油酸和次亞麻油酸者特別適合用來製造 C_{36} 二聚脂肪酸。

【0018】二聚脂肪酸通常也含有部分三聚脂肪酸(當使用 C_{18} 做為起始酸時，其為 C_{54} 酸)，甚至於可能是更高的寡聚物以及少量的單體酸。數種不同等級的二聚酸可取自商業來源，而彼此不同之處主要是在於一元鹼和三聚酸組分數量的不同及不飽和程度的差異。Priplast™ 聚酯多元醇為支鏈的 C_{36} 二聚脂肪酸，其特別適合用來做為本發明之疏水性多元醇。Priplast™ 多元醇是可購自荷蘭 Gouda 的 CrodaUniqemna 公司。合成本發明 TPU 所用的疏水性多元醇通常具有的數目平均分子量是在約 1,000 至約 8,000 道耳吞的範圍內，較佳為約 1,500 至約 4,000，更佳的數目平均分子量為約 2,000 至約 3,000 道耳吞。

【0019】為了獲得用於製造本發明 TPU 之羥基封端多元醇，二聚脂肪酸係與短鏈二醇反應。使用的短鏈二醇係具有 2 至 12 個碳原子，其中以 1,6-己二醇為最佳。

【0020】用來製造本發明較高透明度之疏水性 TPU 的第二種必要成分為具有至少兩種鏈伸長劑的鏈伸長劑混合物。用於鏈伸長劑混合物中的第一種鏈伸長劑為至少一種具有 10 到 14 個碳原子，較佳為 12 個碳原子的直鏈二醇鏈伸長劑。1,12-十二烷二醇為較佳的直鏈鏈伸長劑。使用直鏈鏈伸長劑作為唯一的鏈伸長劑可提供良好的物理性質但不透明。在鏈伸長劑混合物中需要第二種

鏈伸長劑，以改善透明度並降低霧度。用於鏈伸長劑混合物中的第二種鏈伸長劑是具有 8 至 12 個碳原子的支鏈二醇鏈伸長劑，在其支鏈中至少具有 2 個碳原子。較佳的支鏈二醇鏈伸長劑為 2-丁基-2-乙基丙二醇和 1,4-環己烷二甲醇，及其混合物。使用支鏈二醇鏈伸長劑作為唯一的鏈伸長劑可提供良好的透明度，但其並不穩定，結果將導致一種黏稠的 TPU，這是不希望看到的。

【0021】較佳的直鏈鏈伸長劑，1,12-十二烷二醇 (DDO)，直到其達到 85-90°C 的溫度之前，不會熔解。DDO 的熔點使得啟動此批式製程反應的溫度過高，因為在反應物變得太黏稠以致於無法移出反應容器之前，其沒有足夠的時間使反應物充分地混合。將熔點為 45-50°C 的支鏈鏈伸長劑，如 2-丁基-2-乙基丙二醇 (BEPD) 添加到 DDO 鏈伸長劑中。這將使得鏈伸長劑混合物在低於約 70°C，較佳是低於 65°C 的情況下為液態。而使得批次製程反應能在約 63-68°C 被啟動，因而在反應物變得太黏稠以致於無法由反應容器倒入容器之前，有足夠的時間使反應物混合。

【0022】重要的不僅僅是如前所述使用兩種鏈伸長劑之混合物，同樣也很重要是其使用的重量比例。直鏈鏈伸長劑相對於支鏈鏈伸長劑的重量比為約 70:30 至約 85:15，較佳為約 75:25 的重量比。重量比落在上述範圍之外時，將無法提供具有改良透明度、降低霧度及穩定聚合物(不黏稠)之可令人接受的 TPU。所使用之至少兩種鏈伸長劑在低於 90°C 的溫度下是可互溶的。直鏈鏈伸

長劑在室溫下不是液體，但當在有支鏈鏈伸長劑存在的情況下加熱到其熔點($<90^{\circ}\text{C}$)時，可得到一種混溶的液體。

【0023】用來製造較高透明度之疏水性 TPU 的第三種必要反應物為至少一種二異氰酸酯。適合的二異氰酸酯包括芳香二異氰酸酯，如：4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)(MDI)、二異氰酸間二甲苯酯(XDI)、伸苯基-1,4-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸酯和甲苯二異氰酸酯(TDI)；以及脂肪族二異氰酸酯，如異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、1,4-環己基二異氰酸酯(CHDI)、癸烷-1,10-二異氰酸酯，和二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯。也可以使用上述二異氰酸酯的二聚物和三聚物，並且也可使用兩種或以上之二異氰酸酯的摻合物。

【0024】用於本發明之二異氰酸酯可以是被異氰酸酯封端的低分子量聚合物或寡聚物。例如，前面所述的羥基封端二聚脂肪酸多元醇可與二異氰酸酯反應，以產生一種被異氰酸酯封端的低分子量聚合物。在 TPU 技術領域中，此類材料通常被稱為預聚合物。此類預聚合物通常具有的數目平均分子量為約 1,500 至約 10,000 道耳吞。較佳係直接使用二異氰酸酯，而不是預聚合物。

【0025】對於一或多種疏水性多元醇和兩種或以上之鏈伸長劑的總莫耳數而言，其每莫耳所含之一或多種二異氰酸酯的莫耳數比為約 0.95 至約 1.05，較佳為約 0.98 至約 1.03，更佳為約 0.99 至約 1.01。

【0026】製造疏水性 TPU 的反應物(多元醇、鏈伸長劑和異氰酸酯)必須皆為雙官能。必須避免含有相當數量的三官能反應物，以避免造成熱固性聚合物。三官能反應物的數量應小於 2 莫耳%，較佳係小於 1 莫耳%，更佳應為 0 莫耳%(不存在)。反應物也應該基本上不含水份(水)。水份的含量應小於 0.5 重量%，較佳係小於 0.05 重量%。較高的水份含量可能會引起交聯作用，並引起在反應中發泡。

【0027】通常希望使用觸媒來製造較軟等級的疏水 TPU。觸媒適合用於製造蕭氏 A 硬度為 90 或更小的 TPU。對於比 90 蕭氏 A 還要硬的 TPU 而言，以不使用觸媒為佳。適合的觸媒為金屬羧酸鹽和三級胺。金屬羧酸鹽觸媒的實例包括辛酸亞錫、二月桂酸二丁錫、丙酸苯汞、辛酸鉛、乙醯基丙酮鐵、乙醯基丙酮鎂等。三級胺觸媒的實例包括三乙二胺等。該一或多種觸媒的數量相當低，在每百萬份重形成的 TPU 中，通常約含 50 至約 100 份重。

【0028】用於製造本發明 TPU 的製程可以利用傳統的 TPU 製造設備。TPU 可藉由被稱為一段式製程的連續製程或是藉由批次製程來製造。在一段式製程中，反應物被送到擠壓機中，並且在擠壓機中進行反應。疏水性多元醇可以在添加至擠壓機之前，先與鏈伸長劑混合物混合。二異氰酸酯係另外添加到擠壓機中。反應物皆被加熱到 100℃ 至 220℃。反應物在擠壓機中同時進行混合及反應。在擠壓機中的時間通常為 2 至 10 分鐘，較佳為 3 至 5 分鐘。由擠壓機排出的 TPU 已形成丸粒。

度的極值，如 98 蕭氏 A。本發明之 TPU 聚合物的比重亦比一般親水性 TPU 的比重為低。其比重為約 0.90 至約 1.10 克/立方公分，較佳為約 0.95 至 1.07 克/立方公分。本發明之 TPU 聚合物為固態聚合物，亦即它們不是像聚胺甲酸酯泡綿那樣的蜂窩狀產品。本發明之 TPU 聚合物具有更高的透明度及較低的霧度。霧度值通常低於 50%，並且其透明度足以使得透過厚度 100 密耳之 TPU 聚合物模造板塊仍可讀取 10 點的印刷字體。

【0031】本發明之 TPU 的胺甲酸酯含量為約 20%至約 50%。胺甲酸酯含量%與硬度有關，並且其定義為所有鏈伸長劑的重量加上異氰酸酯的重量除以多元醇的重量加上鏈伸長劑的重量再加上異氰酸酯的重量，乘上 100，以得到胺甲酸酯含量%。

【0032】本發明之透明疏水性 TPU 的重量平均分子量 (M_w)通常會在 40,000 至 700,000 道耳吞的範圍內，較佳為 60,000 至 400,000，更佳為 80,000 至 300,000 道耳吞。TPU 聚合物的 M_w 係根據凝膠滲透層析法 (GPC)以聚苯乙烯標準來進行測量。

【0033】本發明之 TPU 組合物可含有其它添加劑，如填料、抗氧化劑、著色劑等，如同一般用於 TPU 中的添加劑。在部分醫療應用上，可使用硫酸鋇來提供最佳的 X 射線可視性。

【0034】本發明將藉由以下實例來說明，其僅僅係為了說明之用，而不應被視為限制本發明之範疇，或其可實踐的方式。除非特別指明，否則份數和百分比皆係以重量為基準。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

實施例

【0035】表 1 中的下列實施例 1-14 係使用前面所述的實驗室批次製程來製造這些實施例的 TPU。實施例 1-11 為比較實施例，並且實施例 13-15 為本發明的實施例。在所有實施例中係使用 MDI 做為二異氰酸酯，並且其化學計量值為 1.0，也就是，對於多元醇和鏈伸長劑中的每一個羥基而言，其對應的是一個異氰酸酯基。

表 1

實施例	所使用的 Priplast™ 多元醇	鏈伸長劑	胺甲酸酯含量 (%)	批次起始溫度(°C)	目標硬度 (蕭氏 A)
1.	3196 ¹	DDO ³	25	94	75A
2.	3196	DDO	35	84	85A
3.	3196	戊二醇	25	58	75A
4.	3196	戊二醇	35	58	85A
5.	1838 ²	BEPD ⁴	25	51	75A
6.	1838	BEPD	45	51	95A
7.	1838	BEPD	46.5	55	95A
8.	3196	CHDM ⁵ /DDO 50:50	25	63	75A
9.	3196	CHDM/DDO 50:50	35	61	85A
10.	3196	CHDM/DDO 50:50	45	62	95A
11.	3196	BEPD/DDO 50:50	35	68	85A
12.	3196	BEPD/DDO 25:75	28.5	63	75A
13.	3196	BEPD/DDO 25:75	38.5	72	85A
14.	1838	BEPD/DDO 25:75	46.5	72	95A

¹Priplast™ 3196 為 3000 MW，係由 C₃₆ 二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應所製得。

²Priplast™ 1838 為 2000 MW，係由 C₃₆ 二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應所製得。

³DDO 為 1,12-十二烷二醇。

⁴BEPD 為 2-丁基-2-乙基丙二醇。

⁵CHDM 為 1,4-環己烷二甲醇。

【0036】在實施例 1 和 2 中，對於批次製程而言，反應太快速，這是因為需要熔解 DDO 需要高的起始溫度。

【0037】在實施例 3 和 4 中，起始溫度低，但有高度的相分離，造成 TPU 不均勻且不透明。

【0038】在實施例 5 中，TPU 太過黏稠並且無法進一步加工。

【0039】在實施例 6 和 7 中，TPU 為透明且均勻的，但是當造粒或製丸時，丸粒在儲存時會彼此沾黏。

【0040】在實施例 8、9 和 10 中，使用了 50/50 重量百分比的 CHDM 和 DDO 鏈伸長劑混合物，添加 CHDM 做為共同鏈伸長劑，使得起始溫度得以比單獨使用 DDO(實施例 1)時為低。所產生的 TPU 為相分離。TPU 並不均勻且在外觀上呈現白色(不透明)。

【0041】在實施例 11 中，使用了 50/50 重量百分比的 BEPD/DDO 混合物做為鏈伸長劑。由於 BEPD 降低了鏈伸長劑混合物的熔點，因而使得 TPU 反應的起始溫度得以降低。TPU 是均勻的，並且在外觀上為半透明。

【0042】在實施例 12、13 和 14 中，使用了 25/75 重量百分比的 BEPD/DDO 混合物做為鏈伸長劑。這種鏈伸長劑可以降低反應起始溫度。所產生的 TPU 是均勻的，且在外觀上為透明。

【0043】實施例 12、13 和 14 為本發明實施例，其可達到批次製程所需的低反應起始溫度且得到透明的 TPU 產物，並且不會黏稠，正是產業所需要的。

TPU 時，加入 4-6 滴的二月桂酸二丁錫觸媒(95 蕭氏 A 硬度的 TPU 則不使用觸媒)。反應起始溫度會在 63℃ 至 68℃ 之間變化。讓反應在攪拌的情況下繼續進行，直到達到約 80℃ 為止，此時將其從攪拌機中取出，將反應容器的內含物倒入托盤。反應混合時間介於 40 秒至 2 分鐘之間，端視所需 TPU 的蕭氏硬度而定。接著將托盤置放於 125℃ 的烘箱 4 小時，以完成反應。

【0047】在 TPU 餅塊反應之後，將餅塊冷卻至室溫，並截切成大片，然後放入造粒機。將顆粒經過一個 3/8 英吋的篩子進行篩分。將顆粒撒上少量的抗沾黏劑，如 Cabosil®。將顆粒置於 200℃ 的乾燥機中至少 4 小時。將乾燥的顆粒輸送到單螺桿擠壓機中，以產生丸粒。接著以少量的抗沾黏劑來處理這些丸粒。

【0048】爲了測定所製得 TPU 的物理性質，進行各種不同的測試。爲測定熔融指數，將 3 至 4 克的丸粒置於一個小網眼袋中，並且在 200°F 下乾燥至少 4 小時。熔融指數是使用塑性計來測定。塑性計是底部具有毛細管模具的熔爐。熔爐和模具被加熱至 200℃。接著將丸粒送入爐中，並且使用 8700 克的負載將其推擠通過模具。所得熔融指數(MI)的單位爲克/10 分鐘。

【0049】爲了測定應力-應變性質，將乾燥的丸粒擠壓成帶子(厚度 20-25 密耳，寬 4 英吋)。在這些帶子上打出 ASTM D412 尺寸之狗骨狀孔洞，並且在 Instron®拉力試驗機進行試驗。

【0050】TPU 的硬度是按照 ASTM D2240 藉由射出成型桿來測定。硬度計是在 5 天後進行量測。

【0051】實施例 15 和 16 係使用 Priplast™3196 多元醇，而實施例 17 則是使用 Priplast™1838 多元醇。

表 2
實施例編號

性質	15	16	17
胺甲酸酯含量%	28.5	38.5	46.6
熔融指數@ 200°C, 8700 克負載	3	2.2	2.1
極限拉伸應力(Psi)	2201	2873	4122
拉伸應力@ 100% (Psi)	997	1477	1678
拉伸應力@ 200% (Psi)	1299	2043	2401
拉伸應力@ 300% (Psi)	1610	2846	3573
伸長率%	466	381	357
硬度(蕭氏 A)	78	87	95

【0052】在實施例 15-17 中所製造的 TPU 皆是透明的，具有低霧度，並展現良好物性。

實施例 18-20

【0053】表 3 中的實施例 18-20 係使用類似於前述實施例 1-14 的實驗室批次製程。實施例 18 和 19 為本發明的實施例，而實施例 20 則是比較實施例。

表 3

實施例	所使用的 Priplast™ 多元醇	鏈伸長劑混合物 重量/重量	胺甲酸酯 含量(%)	硬度 (蕭氏 A)	霧度* (%)	比重 克/立方公分
18.	3196	DDO/CHDM 85:15	35%	89A	37.2%	1.0381
19.	3196	DDO/CHDM 80:20	36%	89A	44.0%	1.0418
20.	3196	DDO/CHDM 87:13	38%	90A	81.1%	1.0414

* %霧度係使用 BYK-Gardner Haze-Gard Plus 霧度計來量測。所有樣品的厚度皆為 250 密耳(0.25 英吋)。樣品置於霧度計之樣品光束的路徑中，啟動開始按鈕，記錄距離最靠近 1%的透射霧度%。此霧度計為工業標準，並且係依據 ASTM D1003 設計。霧度計具有內部參考光束，以用來比較樣品光束。

【0054】在實施例 18 中，使用的是 85 重量 % DDO 和 15 重量 % CHDM 的鏈伸長劑混合物。所產生的 TPU 為透明的，且具有 37.2% 的低霧度值。

【0055】在實施例 19 中，使用的是 80 重量 % DDO 和 20 重量 % CHDM 的鏈伸長劑混合物。所產生的 TPU 為透明的，且具有 44.0% 的低霧度值。

【0056】在實施例 20 中，使用的是 87 重量 % DDO 和 13 重量 % CHDM 的鏈伸長劑混合物。所產生的 TPU 相當不透明，且霧度值為 81.1%。

【0057】這些實施例說明了，需要使用至少約 15 重量 % 的支鏈鏈伸長劑 (CHDM) 與直鏈鏈伸長劑 (DDO) 混合，以使得該鏈伸長劑混合物能夠製造出透明且低霧度的 TPU。

【符號說明】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

透明疏水性熱塑性聚胺甲酸酯及其批次製程

CLEAR HYDROPHOBIC TPU AND BATCH PROCESS THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種疏水性熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)，其具有增加的透明度及較低的霧度。本發明之疏水性熱塑性聚胺甲酸酯的比重比一般商用的疏水性熱塑性聚胺甲酸酯要低。本發明之熱塑性聚胺甲酸酯在模製和擠壓方法中具有許多用途，以製造許多種產品，包括醫療用途的產品。

【先前技術】

【0002】TPU(熱塑性聚胺甲酸酯)聚合物一般是藉由使(1)羥基封端聚醚或羥基封端聚酯，(2)鏈伸長劑，如短鏈二醇和(3)異氰酸酯化合物反應來製造。對這三種反應物的每一種而言，其各種類型的化合物皆在文獻中有所揭露。由這三種反應物製造的 TPU 聚合物已發現在各種領域上的用途，其產品係藉由熔融加工 TPU 且將其形塑成各種形狀而製得，以製成所需的物品，例如藉由模製或擠壓的製程。

【0003】TPU 為具有軟鏈段和硬鏈段軟鏈段和硬鏈段的鏈段聚合物。此項特色導致其優異的彈性性質。軟鏈段係衍生自羥基封端聚醚或聚酯(亦稱為多元醇)，且硬鏈段係衍生自異氰酸酯和鏈伸長劑。鏈伸長劑通常為各種短鏈二醇中的一種，其中以 1-4 丁二醇最為常見。

反應容器中，以形成反應混合物，並且讓反應進行約 1 至約 3 分鐘。一旦反應溫度達到 80°C 度至 100°C 並且反應混合物仍處於可傾注的狀態，將反應混合物轉移到容器中，並且將含有反應混合物的容器轉移到加熱烘箱中，以完成該反應。烘箱通常被加熱到約 120°C 至約 130°C 的溫度，並且反應會在 3 至 5 小時內完成。

【0013】經由上述批次製程而完成反應的 TPU 將成為顆粒，並且這些顆粒被擠壓成丸粒形態，以用於進一步加工成各種產品。

【0014】本發明之疏水性 TPU 被用於需要提高透明度的產品，例如醫療用品，尤其是接觸體液的醫療用品。

【0015】本發明之製程、聚合物及組成物可適當地包括本文中所述之反應物、製程步驟及製程描繪，或者是由其所構成，或基本上由其所構成。本文示範性揭露的發明內容可以在沒有本文中未具體揭露的任何反應物或製程步驟的情況下實施。

【0016】製造本發明之 TPU 組成物的第一種必要反應物為至少一種羥基封端的疏水性多元醇。此種疏水性多元醇係由二聚脂肪酸或其酯類所製得。二聚脂肪酸含有 26 到 44 個碳原子，較佳為 36 個碳原子。二聚脂肪酸係與短鏈二醇反應，以得到羥基封端的疏水性多元醇。

【0017】二聚脂肪酸(及其酯類)為已知市售等級的二羧酸(或酯類)。其可藉由，例如，將不飽和長鏈脂肪族一元羧酸(通常為 13 至 22 個碳原子)或其酯類(烷基酯)予以二聚合來製備。二聚脂肪酸通常含有 26 至 44 個碳

【0029】製造透明疏水性 TPU 的較佳製程為批次製程。在批次製程中，鏈伸長劑混合物被形成，並且被加熱至可使直鏈鏈伸長劑液化所需的溫度，通常是約 80℃ 至約 110℃。鏈伸長劑混合物形成一種可混溶的混合物。將疏水性多元醇(黏稠的液體)添加到反應容器中，接著再加入液態的鏈伸長劑混合物。疏水性多元醇在反應容器內與液態的鏈伸長劑混合物進行混合。將二異氰酸酯熔解，接著添加至反應容器中，並且開始反應。反應起始溫度為約 60℃ 至約 70℃。如果有使用的話，可在加入二異氰酸酯之後添加觸媒。使反應在攪拌下繼續進行，直到反應溫度達到約 80℃ 至約 100℃。在反應容器中的反應通常需要約 1 至約 3 分鐘來達到黏稠的狀態，但其仍可流動。在仍然可傾注的狀態下，將反應混合物轉移到容器中。將內部具有反應混合物的容器(通常為平盤)置於加熱環境(烘箱)中，以使得反應完全而形成 TPU。烘箱較佳被加熱到約 120℃ 至約 130℃ 的溫度，並且在烘箱中反應通常需要約 3 至 5 小時來完成。一旦 TPU 完全形成，將蛋糕狀的 TPU 由容器中移出，並且予以造粒，並且將顆粒擠壓成丸粒狀。

【0030】本發明之疏水性 TPU 聚合物較佳的硬度計硬度為 70 至 98 的蕭氏 A 硬度，其係根據 ASTM D2240 來測量，並且更佳為 75 至 95 的蕭氏 A 硬度。也可以蕭氏 D 硬度的尺度來測量。蕭氏 D 通常用於較硬的材料，且蕭氏 D 的數值通常比蕭氏 A 的數值低約 50 點。例如，90 蕭氏 A 級約為 40 蕭氏 D。此種關聯性並不適用於尺

實施例 15-17

【0044】以 150 磅的批次大小，在製造設施中重複進行實施例 12、13 和 14，其結果如以下的實施例 15、16 和 17 所示。這三個實施例皆使用了 25/75 重量百分比的 BEPD/DDO 混合物做為鏈伸長劑混合物。MDI 被用來做為二異氰酸酯，並且其化學計量值為 1.0。測量所產生 TPU 的物理性質，如同下表 2 中所示。

【0045】先以實施例 15、16 和 17 中所使用的程序來製造重量比為 25/75 的 BEPD 和 DDO 鏈伸長劑混合物。兩種鏈伸長劑在室溫下皆為固體，DDO 在 85-90℃ 熔解，而 BEPD 則是在 45-50℃ 熔解。先在 60℃ 使 BEPD 熔解，並且稱重放入 5 加侖的桶中。在熔化的 BEPD 中加入預先稱重的 DDO 薄片，並將該桶置入 110℃ 的烘箱中，使得 DDO 熔解，並獲得 BEPD(25 重量%)和 DDO(75 重量%)的透明均勻混合物。讓此混合物維持在 110℃，直到準備使用為止。

【0046】Priplast™ 多元醇是一種在室溫下相當黏稠的液體，在加熱到約 85℃ 時，才可使其容易傾注及稱重。將此多元醇添加到反應器中。在混合的同時，如有需要，可將少量的抗氧化劑添加到多元醇中。接著將熱的(約 100℃)鏈伸長劑注入反應容器中，並且使用設定為 900rpm 的攪拌機予以攪拌 1 分鐘。在混合的同時，加入 MDI。MDI 在室溫下也是固體，但在 37℃ 就會熔解。將一桶 MDI 熔化，並且在 55℃ 下使用。一旦加入 MDI，就立即攪拌該混合物 20 秒，當製造硬度小於 90 蕭氏 A 的

發明摘要

※ 申請案號：103103741

※ 申請日：103/02/05

※IPC 分類：

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

透明疏水性熱塑性聚胺甲酸酯及其批次製程

CLEAR HYDROPHOBIC TPU AND BATCH PROCESS THEREOF

【中文】

一種透明疏水性熱塑性聚胺甲酸酯，其係藉由使(a)由二聚脂肪酸製成的疏水性多元醇，(b)直鏈二醇鏈伸長劑與支鏈二醇鏈伸長劑之鏈伸長劑混合物，和(c)二異氰酸酯反應來提供。較佳的多元醇是由 C₃₆ 二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應而得。較佳的鏈伸長劑混合物為重量比例為 75:25 的 1,12-十二烷二醇和 2-丁基-2-乙基丙二醇的摻合物。製造熱塑性聚胺甲酸酯的較佳製程為批次製程，其係在約 60°C 至 70°C 之間開始反應。

【英文】

A clear hydrophobic TPU is provided by reacting (a) a hydrophobic polyol made from dimerised fatty acid, (b) a chain extender mixture of a linear diol chain extender and a branched diol chain extender, and (c) a diisocyanate. The preferred polyol is a C₃₆ dimer fatty acid reacted with 1,6-hexane diol. The preferred chain extender mixture is a 75:25 weight ratio blend of 1,12-dodecane diol and 2-butyl-2-ethyl propane diol. The preferred process to make the TPU is a batch process which starts the reaction between about 60°C to 70°C.

申請專利範圍

1. 一種透明熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其包含
 - (a)至少一種疏水性多元醇，其中該疏水性多元醇係由二聚脂肪酸製成之二酸聚酯多元醇，其中該二聚脂肪酸含有 26 到 44 個碳原子；
 - (b)至少一種具有 10 至 14 個碳原子的直鏈二醇鏈伸長劑；
 - (c)至少一種具有 8 至 12 個碳原子的支鏈二醇鏈伸長劑，並且其中該支鏈鏈伸長劑至少有 2 個碳原子位於支鏈，其中該直鏈鏈伸長劑相對於該支鏈鏈伸長劑的重量比為 70:30 至 85:15；
 - (d)至少一種二異氰酸酯；和
 - (e)選用的至少一種胺甲酸酯觸媒之反應產物。
2. 如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其中該二聚脂肪酸含有 26 到 36 個碳原子。
3. 如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其中該多元醇係由含有 36 個碳原子的二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應所製得。
4. 如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其中該直鏈二醇鏈伸長劑為 1,12-十二烷二醇。
5. 如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其中該支鏈二醇鏈伸長劑係選自由 2-丁基-2-乙基丙二醇和 1,4-環己烷二甲醇所構成之群組。
6. 如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其

中該二異氰酸酯為 4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)。

7.如請求項 1 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其形式為成型物品。

8.如請求項 7 之熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物，其中該成型物品為醫療用品。

9.一種製造如請求項 1 之透明熱塑性聚胺甲酸酯聚合物之組成物之批次製程，其包括步驟為：

(a)製造至少一種直鏈鏈伸長劑和至少一種支鏈鏈伸長劑之二醇鏈伸長劑混合物；

(b)加熱該鏈伸長劑混合物，以形成一種透明均勻的液態混合物；

(c)將該加熱的鏈伸長劑混合物維持在液態，直到使用為止；

(d)將至少一種疏水性多元醇添加至反應容器中；

(e)將該加熱的鏈伸長劑混合物添加至該反應容器中；

(f)將該加熱的鏈伸長劑混合物與該多元醇在該反應容器中混合；

(g)將至少一種二異氰酸酯添加至該反應容器中，以形成反應混合物；

(h)讓反應進行 1 至 3 分鐘；

(i)一旦反應溫度達到 80°C 度至 100°C 並且該反應混合物仍處於可傾注的狀態，將該反應混合物轉移到容器中；

(j)將該容器轉移到加熱環境中，以完成反應。

- 10.如請求項 9 之批式製程，其中該直鏈鏈伸長劑為 1,12-十二烷二醇且該支鏈鏈伸長劑係選自由 2-丁基-2-乙基丙二醇和 1,4-環己烷二甲醇所構成之群組。
- 11.如請求項 10 之批式製程，其中該直鏈鏈伸長劑相對於該支鏈鏈伸長劑的重量比為 70:30 至 85:15。
- 12.如請求項 11 之批式製程，其中該直鏈鏈伸長劑相對於該支鏈鏈伸長劑的重量比為 75:25。
- 13.如請求項 9 之批式製程，其中該鏈伸長劑混合物被加熱到溫度為 85°C 至 110°C，以形成一種均勻的混合物。
- 14.如請求項 9 之批式製程，其中該疏水性多元醇係 36 個碳原子的二聚脂肪酸與 1,6-己二醇反應而得。
- 15.如請求項 14 之批式製程，其中在將該疏水性多元醇添加至該反應容器之前，將該疏水性多元醇加熱到溫度 80°C 至 100°C 之間。
- 16.如請求項 9 之批式製程，其中在將該鏈伸長劑混合物添加至該反應容器之前，將該鏈伸長劑混合物加熱到溫度 80°C 至 105°C 之間。
- 17.如請求項 9 之批式製程，其中在反應開始時，該反應混合物為 60°C 至 70°C，並且該反應進行，直到該反應混合物的溫度達到 80°C 至 100°C 為止。