



(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 201725221 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：105129517

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl.：

C08F236/02 (2006.01)

C08F8/00 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08G18/62 (2006.01)

C08G18/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/01/06

美國

14/989,140

(71)申請人：菲納科技股份有限公司 (美國) FINA TECHNOLOGY, INC. (US)

美國

(72)發明人：亨寧 史蒂芬 K. HENNING, STEVEN K. (US)；田楠 TIAN, NAN (CN)；趙 赫伯特 CHAO, HERBERT (US)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：57 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

聚合物、用於備製聚胺基甲酸酯之組成物以及製備胺基甲酸酯、彈性體產品及聚菌綠烯之方法
 POLYMER, COMPOSITION FOR MAKING POLYURETHANE, AND METHOD OF PREPARING
 POLYURETHANE, ELASTOMERIC PRODUCT AND POLYFARNESENE

(57)摘要

本發明提供一種聚合物，其具有衍生自菌綠烯單體及諸如二烯及乙烯基芳族物之其他視情況存在之單體的疏水性聚合物鏈。所述聚合物亦包含一或多個末端官能基，諸如胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基、酚基以及羥基。諸如羧酸之官能基亦可沿疏水性聚合物鏈接枝。所述聚合物可併入視情況包含一或多種具有類似官能基之聚合物樹脂的可固化組成物中。本發明亦提供製備所述可固化聚合物組成物之方法。所述聚合物組成物之可固化或固化形式可用於各種產品中，諸如密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發泡體、黏著劑或推進劑黏合劑。

A polymer having a hydrophobic polymer chain derived from monomers of farnesene and other optional monomers, such as dienes and vinyl aromatics. The polymer also includes one or more terminal functional groups, such as an amino group, a glycidyl group, a carboxylic acid group, a (meth)acrylate group, a silane group, an isocyanate group, an acetoacetate group, a phenolic group, and a hydroxyl group. Functional groups, such as carboxylic acids, may also be grafted along the hydrophobic polymer chain. The polymer may be incorporated in curable compositions that optionally include one or more polymer resins having similar functional groups. Methods for preparing the curable polymer compositions are also provided. The curable or cured form of the polymer composition may be used in various products, such as a sealant, a coating, a caulk, an electric potting compound, a membrane, a sponge, a foam, an adhesive, or a propellant binder.

申請日: 105.9.12
IPC分類: C08F236/02(2006.01)
C08F8/00(2006.01)
C08L75/04(2006.01)
C08G18/62(2006.01)
C08G18/08(2006.01)

201725221

【發明摘要】

【中文發明名稱】可固化菌綠烯類組成物

【英文發明名稱】CURABLE POLYFARNESENE-BASED
COMPOSITIONS

【中文】本發明提供一種聚合物，其具有衍生自菌綠烯單體及諸如二烯及乙烯基芳族物之其他視情況存在之單體的疏水性聚合物鏈。所述聚合物亦包含一或多個末端官能基，諸如胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基、酚基以及羥基。諸如羧酸之官能基亦可沿疏水性聚合物鏈接枝。所述聚合物可併入視情況包含一或多種具有類似官能基之聚合物樹脂的可固化組成物中。本發明亦提供製備所述可固化聚合物組成物之方法。所述聚合物組成物之可固化或固化形式可用於各種產品中，諸如密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發泡體、黏著劑或推進劑黏合劑。

【英文】A polymer having a hydrophobic polymer chain derived from monomers of farnesene and other optional monomers, such as dienes and vinyl aromatics. The polymer also includes one or more terminal functional groups, such as an amino group, a glycidyl group, a carboxylic acid group, a (meth)acrylate group, a silane group, an isocyanate group, an acetoacetate group, a phenolic group, and a hydroxyl group. Functional groups, such as carboxylic acids, may also be grafted along the hydrophobic polymer chain. The polymer

may be incorporated in curable compositions that optionally include one or more polymer resins having similar functional groups. Methods for preparing the curable polymer compositions are also provided. The curable or cured form of the polymer composition may be used in various products, such as a sealant, a coating, a caulk, an electric potting compound, a membrane, a sponge, a foam, an adhesive, or a propellant binder.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】可固化菌綠烯類組成物

【英文發明名稱】CURABLE POLYFARNESENE-BASED
COMPOSITIONS

〔相關申請案之交叉引用〕

【0001】本申請案是關於且主張 2016 年 1 月 6 日申請之標題為 POLYOLS DERIVED FROM FARNESENE FOR POLYURETHANES 之非臨時美國申請案第 14/989,140 號的優先權，其內容以全文引用的方式併入本文中以用於所有目的。

【技術領域】

【0002】本發明的標的物是關於疏水性可固化聚合物系統，其可用作例如隔離用玻璃密封劑、電灌封化合物、建造塗料/密封劑以及水膜。更特定言之，本發明是關於可固化聚合物系統（諸如聚胺基甲酸酯樹脂及其組成物），其包含衍生自菌綠烯之聚合物。

【先前技術】

【0003】疏水性聚合物組成物通常基於聚丁二烯多元醇或聚矽氧聚合物。這些聚合物即使在低分子量下亦具有相對高黏度，從而使得可調配具有優良流動特徵之可固化封裝劑或可能難以噴塗之可固化塗料調配物。令人遺憾地，用於降低調配物之黏度的常見方法為使組成物疏水性降低，此外其亦具有其他缺陷。舉例而

言，為達成低調配物黏度，塑化劑（諸如油）及其他低分子量非功能性添加劑可用於特定可固化聚合物組成物中。這些添加劑可改變調配物之流變性，而且亦可造成尤其固化時間縮短及拉伸特性較差。

【0004】 因此，需要具有相對低黏度以更容易塗覆的經改良可固化聚合物系統，且其為疏水性的以用於濕敏應用。

【發明內容】

【0005】 根據本發明的一個實施例，提供一種均聚物或共聚物，其具有衍生自菌綠烯單體之疏水性聚合物鏈及至少一種末端官能基。至少一種末端官能基可為胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基、酚基或羥基。共聚單體可包含二烯及乙烯基芳族物中之一或多者。官能基（諸如羧酸）亦可沿疏水性聚合物鏈接枝（亦即官能基可附掛於聚合物鏈之主鏈）。

【0006】 根據另一實施例，具有衍生自菌綠烯單體之疏水性聚合物鏈以及至少一種末端官能基之均聚物或共聚物可併入可固化組成物中。可固化組成物中亦可包含一或多種具有類似官能基之聚合物樹脂。

【0007】 根據另一實施例，本發明揭露一種製備包含疏水性菌綠烯類聚合物之可固化聚合物組成物的方法。亦提供一種包含聚合物組成物之可固化或固化形式的彈性體產品，其可為密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發泡體、黏著劑或推

進劑黏合劑之形式。

【0008】 實例之其他目的、優勢及新穎特徵部分闡述於以下說明書中，且其在本領域之技術人員檢查以下內容及隨附圖式後變得顯而易見或可藉由製造或操作實例習得。本發明標的物之目的及優勢可藉助於隨附申請專利範圍中指出之方法、工具及其組合來實現及達成。

【圖式簡單說明】

【0009】 無。

【實施方式】

【0010】 根據本發明所揭露之實例提供官能化菌綠烯類聚合物，其能夠形成疏水性凝膠組成物，但所述未固化組成物在與基於聚丁二烯、聚矽氧聚合物及其類似物之疏水性凝膠組成物比較時，其黏度低得多。菌綠烯類聚合物可進一步反應以形成衍生物，其可隨後在單體添加劑存在或不存在下與互補反應基團反應，以自具有固有的低未固化黏度之調配物形成穩定疏水性凝膠。或者，可選擇聚合終止劑或鏈轉移劑以產生以反應性官能基定量封端之菌綠烯類均聚物或共聚物。

【0011】 由於本發明所揭露之疏水性凝膠組成物的固有聚合物黏度較低，故調配物亦可包含較高水準之填充劑或增量劑且仍可容易地例如藉由塗佈或噴塗塗覆。菌綠烯類反應性聚合物可用作排斥性反應性聚合物或摻合至其他反應性聚合物系統中，以降低經

摻合反應性聚合物系統之黏度。可用於官能化菌綠烯類聚合物且提供可固化組成物之適合衍生物反應性基團的實例包含羧酸基團、胺基、環氧基、酚基、氰酸酯基、酸酐基及異氰酸酯基，如下文中詳細地描述。

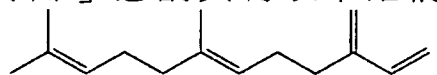
【0012】 在下文所述之可固化組成物的數種建議製備方法中，首先獲得羥基封端之聚菌綠烯類聚合物。相較於類似分子量之聚二烯類聚合物（諸如聚丁二烯類一元醇或多元醇），根據所揭露方法及組成物之羥基封端之聚菌綠烯類聚合物展現較低黏度。因此，羥基封端之聚菌綠烯類聚合物可有利地處理而無需用其他組分大量稀釋。另外，羥基封端之聚菌綠烯類聚合物可與例如基於羥基封端之聚丁二烯及聚異戊二烯之寡聚物組合，以得到一元醇及多元醇混合物，其可組合形成可固化組成物。聚菌綠烯之黏度可藉由與其他單體（諸如二烯及乙烯基芳族物）共聚來控制。其包含丁二烯、異戊二烯以及苯乙烯的實例。具有優良疏水性之衍生自羥基封端之聚菌綠烯聚合物的所得聚胺甲酸酯在多種應用中為優良的，其諸如隔離用玻璃密封劑、填縫劑、黏著劑、電灌封化合物、建造塗料/密封劑、防水膜、海綿、發泡體、黏著劑、塗料、推進劑黏合劑、囊封化合物以及其他橡膠製造之材料。

【0013】 羥基封端之聚菌綠烯類聚合物可藉由使主要包含菌綠烯之單體饋料聚合，繼而藉由對聚合物之末端羥基官能化而獲得。如本文所用的「多元醇」為具有超過一個羥基之有機化合物。在一個實例中，多元醇之平均 OH 官能性大於或等於 1.9。在另一實例中，聚合物之各端具有羥基。在另一實例中，羥基僅存在於聚合物鏈之多個末端，但僅少數存在於聚合物鏈之所有末端。相較

於聚丁二烯，菌綠烯類聚合物具有較低黏度，但具有類似疏水性。因此，可使用多元醇製備例如用於濕敏塗料應用中之聚胺甲酸酯，而無需為降低多元醇之黏度之目的用其他添加劑大量稀釋。

【0014】 可使用本領域之技術人員已知之任何方法使菌綠烯單體聚合。陰離子聚合可為適宜的，因陰離子聚合可對聚合物之最終分子量進行較大控制。聚合物之活性末端亦可使用環氧化物而容易地淬滅，繼而與質子來源接觸，得到多元醇。低黏度的菌綠烯類聚合物可藉由使菌綠烯單體單獨聚合或與至少一種其他單體（諸如丁二烯或異戊二烯）聚合獲得。較佳地，根據所揭露方法及組成物之各種實施例製備的聚合物衍生自主要由菌綠烯構成（例如至少 50 重量%菌綠烯）之單體饋料。

【0015】 菌綠烯以異構體形式存在，諸如 α -菌綠烯（(E,E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯）及 β -菌綠烯（7,11-二甲基-3-亞甲基-1,6,10-十二碳三烯）。如說明書及申請專利範圍中所用，「菌綠烯」意謂具有以下結構之(E)- β -菌綠烯：



，以及一或多個氫原子已經另一原子或原子基團置換（亦即取代）之(E)- β -菌綠烯。

【0016】 用於製備根據所揭露方法及組成物之聚合物的各種實施例的菌綠烯單體可藉由自提取自昆蟲（諸如蚜科（Aphididae））或植物之石油資源化學合成製備。因此，所揭露方法及組成物之優勢為聚合物可衍生自經由可再生資源獲得的單體。單體可藉由使用衍生自醴之碳來源培養微生物製備。根據所揭露方法及組成物之菌綠烯類聚合物可由經由這些來源獲得的菌綠烯單體來有效

地製備。

【0017】 所用醣可為單醣、雙醣及多醣中之任一者，或可為其組合。單醣之實例包含（但不限於）葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖以及核糖。雙醣之實例包含（但不限於）蔗糖、乳糖、麥芽糖、海藻糖以及纖維二糖。多醣之實例包含（但不限於）澱粉、糖原以及纖維素。

【0018】 消耗碳來源之所培養微生物可為能夠經由培養而產生菌綠烯之任何微生物。其實例包含真核生物、細菌以及太古細菌。真核生物之實例包含酵母及植物。微生物可為藉由將外源基因引入宿主微生物中獲得的轉型體。外源基因不受特別限制且可為參與制備菌綠烯之外源基因，因為其可改良製備菌綠烯之效率。

【0019】 在自所培養的微生物回收菌綠烯之情形下，微生物可藉由離心收集且破碎，隨後可用溶劑自經破碎溶液提取菌綠烯。此類溶劑萃取可與任何已知純化方法（諸如蒸餾）適當組合。

【0020】 本文所述之菌綠烯類聚合物可藉由連續溶液聚合法製備，其中將起始劑、單體及適合溶劑連續添加至反應容器中，以形成所要均聚物或共聚物。或者，菌綠烯類聚合物可藉由分批法（batch process）製備，其中起始劑、單體及溶劑均於反應器中實質上同時組合在一起。或者，菌綠烯類聚合物可藉由半分批法（semi-batch process）製備，其中起始劑及溶劑均於反應器中組合在一起，隨後將單體饋料連續地計量至反應器中。

【0021】 用於提供具有活性末端鏈端之聚合物的較佳起始劑包含（但不限於）鹼金屬之有機鹽。反應容器中混合物之聚合反應溫度可維持在約-80 至 80℃之溫度下。

【0022】如本領域之技術人員所瞭解，陰離子聚合可持續進行，只要單體饋入反應中即可。聚菌綠烯類多元醇可藉由使菌綠烯與一或多種共聚單體聚合獲得。共聚單體之實例包含（但不限於）二烯，其諸如丁二烯、異戊二烯及月桂烯；或乙烯基芳族物，其諸如苯乙烯及 α 甲基苯乙烯，其中丁二烯、異戊二烯及苯乙烯為較佳。在所揭露方法及組成物之一個實施例中，製備聚菌綠烯類多元醇之方法可包括使單體饋料聚合，其中單體饋料包括菌綠烯單體及至少一種共聚單體，其中單體饋料之共聚單體含量以單體饋料中單體之總莫耳數計為 ≤ 75 莫耳%，或者 ≤ 50 莫耳%，或者 ≤ 25 莫耳%。共聚單體之實例包含（但不限於）二烯、乙烯基芳族物以及其組合。聚合條件及單體饋入可經適當控制，以提供例如具有無規、嵌段或梯度結構之共聚物。

【0023】如經由凝膠滲透層析儀所量測且使用聚苯乙烯校準轉化，根據所揭露方法及組成物之實施例的經基官能化之低黏度的菌綠烯類均聚物或共聚物的數目平均分子量可大於或等於 1,000 公克/莫耳且小於或等於 100,000 公克/莫耳，或者小於或等於 25,000 公克/莫耳。多元醇之重量可為所得聚胺基甲酸酯之約 0.5 重量%至約 99.5 重量%。菌綠烯類均聚物或共聚物在 25°C 下的黏度可小於或等於 100,000 厘泊，或者低於 50,000 厘泊，或者小於或等於 25,000 厘泊。

【0024】終止聚合之淬滅步驟藉由如下步驟完成：使活性聚合物之活性末端與環氧烷（諸如環氧丙烷）及質子來源（諸如酸）反應，而得到二醇或多元醇，亦即聚合物各末端上產生經基。

【0025】聚合後，可使經基封端之聚合物氫化以降低聚合物之不

飽和度至小於或等於 50%，或者小於或等於 10%。不飽和度等於氫化後聚合物之碘值與氫化前聚合物之初始碘值的比率。羥基封端之聚合物之氫化將改變聚合物之玻璃轉化溫度（ T_g ）且改良聚合物之熱穩定性及 UV 穩定性。氫化可藉由於本領域中具有通常知識者熟悉的多種方法進行，包含（但不限於）例如在催化劑（諸如雷尼鎳（Raney Nickel）、諾貝爾金屬（nobel metal）、可溶性過渡金屬催化劑及鈦催化劑）存在下氫化。不飽和度藉由本領域中已知之分析方法（諸如碘值）測定。

【0026】 提供包括菌綠烯類聚合物（諸如上述多元醇）之可固化組成物之各種方法描述於以下部分中。

【0027】 I. 胺基封端

【0028】 在一個實例中，可固化組成物聚合物可藉由以下步驟提供：首先在三級胺催化劑存在下，使一或多種多元醇（其中至少一種多元醇為聚菌綠烯類多元醇）與烷烴或芳烴磺醯氯或磺醯氟反應，以形成烷烴或芳烴磺酸酯封端之聚合物。可隨後使烷烴或芳烴磺酸酯封端之聚合物與一級胺或氨反應，以得到可固化聚合物，其包含胺封端之聚菌綠烯。

【0029】 可與多元醇反應之典型烷烴或芳烴磺醯基化合物包含（但不限於）甲烷磺醯氯、甲烷磺醯氟、乙烷磺醯氯、乙烷磺醯氟、對甲苯磺醯氯以及對甲苯磺醯氟。可與烷烴或芳烴磺酸酯封端之聚合物反應的一級胺包含例如乙胺、丙胺、烯丙胺、正戊胺、丁胺、環己胺、正十四胺、苯甲胺、苯胺、甲苯胺、萘胺及其類似物。

【0030】 在替代性方法中，多元醇（諸如聚菌綠烯類多元醇）可

與氨直接反應。舉例而言，如上文所解釋，聚菌綠烯類多元醇可藉由使菌綠烯單體陰離子聚合（其中聚合物之活性末端使用環氧化物淬滅），繼而與質子來源接觸而得到多元醇來提供。若所用環氧化物為環氧烷，其中烷基為 C1-C20 烷基，則所得多元醇為二級醇。可隨後在氫氣及催化劑存在下，加壓（例如>2 MPa）使二級羥基與氨直接反應，以得到胺封端之聚合物。可使用相對於羥基化學計量過量之氨。用於胺化之催化劑之實例包含（但不限於）銅、鈷及/或鎳以及金屬氧化物。適合的金屬氧化物包含（但不限於） Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 及 ZnO 。

【0031】在另一實例中，胺基封端之聚菌綠烯及寡聚物摻合物可藉由如下步驟獲得：經由邁克爾加成（Michael addition）將丙烯腈加成至多元醇之一級或二級 OH 端，繼而還原以在其末端形成一級胺基。舉例而言，在一種方法中，可將聚菌綠烯類多元醇或多元醇之摻合物溶解於有機溶劑中且與鹼混合以催化反應。鹼之實例包含（但不限於）鹼金屬氫氧化物及醇鹽，諸如氫氧化鈉。可隨後將丙烯腈逐滴添加至催化劑/多元醇混合物中。丙烯腈邁克爾加成至多元醇（氰基乙基化）將形成相應的氰基烷基化化合物。可隨後分離氰基烷基化化合物，並將其溶解於有機溶劑中且在溫度及/或壓力下在無水氨及第 VIII 族金屬或含金屬錯合物（諸如雷尼鎳或鈷催化劑）存在下氫化。

【0032】如本領域之技術人員所瞭解，可將反應物溶解於適合的有機溶劑中，且可於反應中施加熱及/或壓力以促進胺封端之聚菌綠烯之形成。所述反應可逐批進行或以半連續或連續製程形式進行。反應產物可藉由任何習知方法（諸如蒸餾、蒸發或分餾）回

收及處理以實現與未反應物質、溶劑（若存在）及副產物分離。聚菌綠烯鏈或主鏈之部分或完全氫化可在胺化前或胺化後進行。

【0033】可隨後經由多種機制來固化胺基封端之聚菌綠烯或含有聚菌綠烯之胺基封端之寡聚物摻合物。舉例而言，可使胺基封端之聚合物與光氣、二異氰酸酯或聚異氰酸酯或脲反應以形成聚脲。亦可使用雙官能性胺基封端之聚合物作為製備水分散性聚胺甲酸酯期間的增鏈劑。可使用單官能性胺基封端之聚合物作為鏈封端劑或作為接枝劑以改變具有端基及側基（如羧基或酸酐或異氰酸酯）之寡聚物或聚合物，該等端基及側基可與其他胺基封端之聚合物之胺基反應。可藉由使用這些胺基封端之聚合物獲得特定嵌段或接枝或星型受控聚合結構。

【0034】根據其他固化機制，胺基封端之聚合物可與環氧化物（諸如雙酚 A 環氧樹脂或環脂族二環氧化物）反應，以與環氧基質形成共價鍵。胺基封端之聚合物與二酐反應可在脫水後形成聚醯胺酸或聚醯亞胺。胺基封端之聚合物可與酚系化合物經由曼尼希型反應（Mannich-type reaction）縮合，以充當增韌劑且提高所得酚系樹脂之電特性。

【0035】胺基封端之聚合物可用作上述反應及縮合中之唯一二胺或與其他二胺或多元胺組合。

【0036】 II. 環氧基封端

【0037】提供可固化聚菌綠烯之另一方法包含首先使一或多種含有聚菌綠烯類多元醇之多元醇與單環氧化合物反應，且繼而與鹼金屬氫氧化物反應，以得到縮水甘油基封端之聚菌綠烯。

【0038】在第一步驟中，多元醇及所述單環氧化物可於溶劑中組

合且在壓力下或在惰性氣體（諸如氮氣）或稀有氣體存在下反應。單環氧化合物之實例包含表鹵醇，諸如表氯醇、 β -甲基表氯醇及表溴醇。反應物可視情況與催化劑（諸如金屬鹽或半金屬鹽，所述金屬由硼、鋁、鋅及錫中選出）及至少一種由 F^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 及 NO_3^- 中選出之陰離子混合。

【0039】 遵循第一步驟，可藉由例如蒸餾移除過量單環氧化合物，隨後可將至少一種鹼金屬氫氧化物添加至反應混合物中，以形成鹼金屬鹵化物及縮水甘油基封端之聚合物。

【0040】 縮水甘油基封端之聚菌綠烯及其與其他類似官能化寡聚物之混合物可隨後經由與鹼及視情況選用之至少一種具有兩個或更多個環氧基之環氧預聚物組合來固化。環氧預聚物之實例包含（但不限於）基於雙酚 A 二縮水甘油醚、雙酚 F 二縮水甘油醚或環脂族類型之聚環氧化物，諸如 3,4-環氧基環己基環氧基乙烷或 3,4-環氧基環己烷甲酸 3,4-環氧基環己基甲酯。本領域之技術人員已知用於固化環氧化物的任何鹼可用於上述縮水甘油基封端之聚菌綠烯。鹼之實例包含（但不限於）具有至少兩個或大於兩個一級及/或二級胺基之含胺化合物，例如二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、亞甲基二苯胺、雙(胺基環己基)甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、三環十二烷二胺、降冰片烷二胺、N-胺基乙基哌嗪、異佛爾酮二胺、間伸苯基雙(甲胺)、1,3-及/或 1,4-雙(胺基甲基)環己烷、三甲基己二胺、聚氧伸烷基胺、聚胺基醯胺，及胺以及丙烯腈與曼尼希鹼（Mannich base）之反應產物，以及由包括以下物質之族群中選出的聚胺：異佛爾酮二胺、二伸乙基

三胺、三甲基己二胺、間伸苯基雙(甲胺)、1,3-雙(胺基甲基)-環己烷、亞甲基雙(4-胺基環己烷)、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、N-胺基乙基哌嗪、聚氧伸烷基胺、胺以及丙烯腈與曼尼希鹼之反應產物。

【0041】 III. 羧酸封端

【0042】 本文所揭露之可固化聚菌綠烯亦可以羧酸封端之聚菌綠烯形式提供，其可藉由各種方法獲得。

【0043】 在第一方法中，羧酸封端之聚菌綠烯可藉由修改上述獲得聚菌綠烯類多元醇之聚合方法獲得。可使用菌綠烯單體之陰離子聚合來提供具有活性末端之聚菌綠烯鏈。然而，並非用環氧化物來淬滅聚合物之活性末端，可使活性末端與二氧化碳氣體接觸以向所述末端提供羧基，繼而用酸（諸如鹽酸、磷酸或硫酸）淬滅所述活性末端以將羧基轉化為羧酸。羧酸封端之聚菌綠烯可與根據上述類似方法進行羧酸封端之其他寡聚物（諸如聚丁二烯及聚異戊二烯）組合，以得到可固化組成物。

【0044】 在另一方法中，羧酸封端之聚菌綠烯可藉由使聚菌綠烯類多元醇與環酐反應獲得。環酐之實例包含（但不限於）鄰苯二甲酸酐、丁二酸酐、順丁烯二酸酐、偏苯三酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、氯化酸酐（諸如氯橋酸酐及四氯鄰苯二甲酸酐）、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、伊康酸酐、苯均四酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐及環戊烷四甲酸二酐。

【0045】 在另一方法中，羧酸官能基可藉由藉助於硫代乙醇酸或其酯類以使聚合物之雙鍵部分地飽和，而沿聚菌綠烯鏈或主鏈（諸如上述多元醇）接枝。硫代乙醇酸與聚合物雙鍵縮合可藉由

以下方法進行：在有機溶劑（諸如甲苯）中，在空氣或過氧化物催化劑存在下，使無水硫代乙醇酸與聚合物接觸；或者可在氧化劑存在下使聚合物與硫代乙醇酸之酯反應，以產出酯型加成物，其可藉由水解轉化為所要酸衍生物。

【0046】 羧酸封端之聚菌綠烯可隨後視情況與具有類似官能性之其他寡聚物摻合且在室溫下藉由與聚碳二亞胺反應交聯。

【0047】 IV. (甲基)丙烯酸酯封端

【0048】 (甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯可藉由多種方法獲得。舉例而言，直接丙烯酸酯化可藉由使聚菌綠烯類多元醇之羥基末端與(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酐氯反應而達成，以形成(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯。或者，聚菌綠烯類多元醇可與其異氰酸酯官能性為二或大於二之含異氰酸酯化合物及羥基-烷基丙烯酸酯（諸如丙烯酸羥基乙酯）一起或依序反應。在另一實例中，上述羧酸封端之聚菌綠烯可藉由與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯之環氧基反應而酯化，以得到(甲基)丙烯酸酯末端。

【0049】 (甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯可單獨或與其他(甲基)丙烯酸化寡聚物摻合併入 UV 可固化組成物中。

【0050】 V. 矽烷化

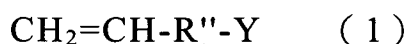
【0051】 可固化菌綠烯類聚合物亦可經由矽烷化提供。矽烷化聚菌綠烯可藉由多種方法獲得。

【0052】 在一種方法中，聚菌綠烯類多元醇之羥基末端可與異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷反應以形成胺基甲酸酯。並得到具有矽烷化末端之聚菌綠烯。

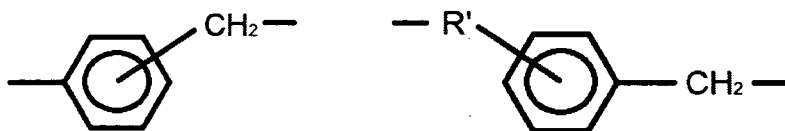
【0053】 在另一方法中，聚菌綠烯類多元醇可根據一種包括三個步驟之方法矽烷化。

【0054】 首先，使用鹼金屬（諸如 Na 或 K）或含鹼金屬化合物將聚菌綠烯類多元醇之羥基端基轉化為金屬烷醇鹽基團。含鹼金屬化合物之實例包含（但不限於）金屬氫化物（諸如 NaH）、金屬烷醇鹽（諸如 NaOCH₃）及苛性鹼（諸如 NaOH 或 KOH）。並得到具有末端金屬烷醇鹽基團之聚菌綠烯。

【0055】 隨後可在第二步驟中藉由使具有末端金屬烷醇鹽基團之聚菌綠烯與根據下式（1）之有機-鹵素化合物反應使金屬烷醇鹽基團轉化為烯烴醚基：



其中 Y 為由氯、溴及碘中選出之鹵素原子；且 R''為由以下基團中選出之二價基團：-CH₂-、



以及 -R'-OCH₂-

（其中 R'為由伸烷基、伸環烷基、伸芳基以及伸芳烷基中選出之二價烴基）。有機-鹵素化合物之實例包含（但不限於）烯丙基氯、烯丙基溴、乙基-(氯甲基)-苯、烯丙基-(氯甲基)-苯、烯丙基-(溴甲基)-苯、烯丙基-(氯甲基)-醚、烯丙基-(氯甲氧基)-苯、1-丁基(氯甲基)-醚、1-己基(氯甲氧基)-苯。

【0056】 在最終步驟中，烯烴醚基與根據式（2）之氫化矽的加成反應將提供具有末端矽烷基醚基之聚菌綠烯類聚合物：



其中 X 為由鹵基、烷氧基、醯氧基、酮肟基 (ketoximato)、胺基、醯胺基、胺氧基及硫醇鹽基團中選出之基團，R 為單價烴基，且 a 為 0、1 或 2。

【0057】根據另一方法，聚菌綠烯類多元醇可與一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物（諸如二異氰酸甲苯酯 (TDI；toluene diisocyanate)）反應形成二異氰酸酯預聚物，藉由在真空中蒸餾以移除任何過量的含異氰酸酯基化合物，而最後使二異氰酸酯預聚物與胺基丙基三乙氧基矽烷反應。

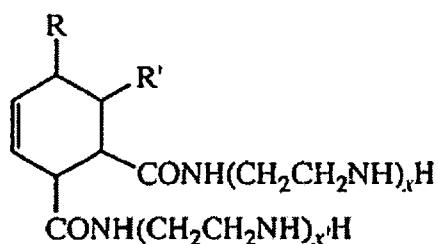
【0058】可將矽烷化聚菌綠烯與其他矽烷化寡聚物摻合，且視情況在稀土金屬催化劑存在下暴露於濕氣來固化。

【0059】 VI. 乙醯乙醯基化

【0060】可固化菌綠烯類聚合物亦可藉由自聚菌綠烯類多元醇及其與其他多元醇之摻合物獲得乙醯乙醯基官能化聚合物來提供。多元醇之末端烴基可與化學計量之量的二乙烯酮或二乙烯酮-丙酮加合物（諸如 2,2,6-三甲基-4H-1,3-二氧雜環己烯-4-酮）反應。烴基與二乙烯酮或二乙烯酮-丙酮加合物之間的反應可在添加用於固化之具有胺基官能基之交聯試劑前進行。

【0061】交聯試劑之平均官能性較佳等於或超過 2。具有胺基官能基之適合之交聯試劑包含（但不限於）聚醚胺、多元胺及聚醯胺以及其兩者或大於兩者之混合物。可用於本發明之特定聚醚胺包含 Jeffamine® T-3000 及 T-403（亨斯邁石化公司（Huntsman Petrochemical Corporation）製造）。特定多元胺可包含乙二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、己二胺、甲基五亞甲基二胺、三甲基己二胺、間二甲苯、螺乙縮

醛二胺、1,3-[雙胺基甲基]-環己烷、三環癸二胺、降冰片烷二胺、3,3'-二甲基亞甲基-二(環己胺)、亞甲基-二環己胺、1,2-環己二胺、異佛爾酮二胺、間苯二胺以及雙(六亞甲基)三胺。具有下式之聚醯胺亦可用作適合的交聯試劑：



其中 R 及 R' 獨立地由衍生自植物或動物來源之脂肪酸之殘基及脂肪酸之酯中選出，且 X 及 X' 獨立地為約 2 至 50 之值。

【0062】 VII. 酚封端

【0063】 本文所揭露之可固化聚菌綠烯亦可以酚封端之聚菌綠烯之形式提供。在一個實例中，可固化聚菌綠烯可藉由使聚菌綠烯類多元醇及其摻合物與酚在酸活化之黏土催化劑（例如活化黏土與硫酸之混合物）存在下反應而獲得。酚可未經取代，諸如苯酚、二酚（包含雙酚 A（2,2-二酚丙烷）及 p,p'-二羟基二苯基）、萘酚、蒽酚及間苯二酚，或酚可經取代，諸如鹵基酚（例如氯酚）、烷基酚（例如 1-羟基-3,5-二甲基苯、甲酚及二甲苯酚）以及芳基酚（諸如對苯基酚）。

【0064】 反應可在包括多元醇及酚之經加熱漿液中且於含有黏土及酸之有機溶劑中以及在惰性氛圍下執行。可使用化學計量過量之酚，且當反應完成後，可藉由例如過濾以自漿液移除黏土，且藉由例如蒸餾以自濾液移除過量酚。

【0065】 所得酚封端之聚合物可與環氧樹脂或酚醛清漆樹脂組合

以得到可固化組成物。

【0066】 VIII. 異氰酸酯預聚物

【0067】 如本文所用的「聚胺基甲酸酯」是指含有一或多個胺基甲酸酯鍵且亦可包含一或多個脲鍵之聚合物。根據特定實例，提供一種用於製備可固化聚胺基甲酸酯樹脂之組成物，其包括一或多種多元醇，其中至少一種多元醇為聚菌綠烯類多元醇，一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物以及視情況選用之由單體多元醇、多元胺及其組合構成之族群中選出的增鏈劑。

【0068】 組成物中至少一種多元醇及一或多種含異氰酸酯基化合物之量可使得-NCO 基團與-OH 基團之比率為約 2:1 至 1:2。使用低於 1 之 NCO/OH 比率產生較柔軟、較低模量的材料。在高於 1.0 之 NCO/OH 比率水準下，亦可製備較低模量的材料。然而，這些材料之硬度將逐漸隨時間提高，因為游離 NCO 基團可進一步與濕氣進行反應，以得到脲結構，或可形成脲基甲酸酯交聯（尤其在高溫下）。

【0069】 在一個特定實例中，可固化聚胺基甲酸酯樹脂包括經基當量為 750 至 10000 之聚菌綠烯類多元醇、當量為 30 至 200 之增鏈劑以及一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物。可根據各種方法製備所述樹脂。

【0070】 在方法之第一實例中，上述特定可固化聚胺基甲酸酯樹脂可藉由以下步驟製備：首先使一或多種多元醇（其中至少一種多元醇為聚菌綠烯類多元醇）及至少一種增鏈劑與一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物以 0.4 至 0.7 之 NCO/OH 比率反應，以形成穩定的聚胺基甲酸酯樹脂。在第二步驟中，再將一

定量之一或多種含異氰酸酯基化合物、一或多種多元醇及/或至少一種增鏈劑添加至穩定的聚胺基甲酸酯樹脂中，以形成 NCO/OH 比率為 0.9 至 1.1 之最終混合物以及最終混合物組成物，其中多元醇含量為 35 重量%至 80 重量%（以固體計）且增鏈劑含量為 2 至 17 重量%（以固體計）。最終混合物可固化以形成交聯聚胺基甲酸酯產物。

【0071】在方法之第二實例中，可固化聚胺基甲酸酯樹脂可藉由以下步驟製備：首先使一或多種多元醇（其中至少一種多元醇為聚菌綠烯類多元醇）及至少一種增鏈劑與一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物以 0.25 至 0.55 之 OH/NCO 比率反應，以形成穩定的聚胺基甲酸酯樹脂。在第二步驟中，再將一定量之一或多種含異氰酸酯基化合物、一或多種多元醇及/或至少一種增鏈劑添加至穩定的聚胺基甲酸酯樹脂中，以形成 NCO/OH 比率為 0.9 至 1.1 之最終混合物，且其中最終混合物組成物的多元醇含量為 35 重量%至 80 重量%（以固體計）且增鏈劑含量為 2 至 17 重量%（以固體計）。最終混合物可固化以形成交聯聚胺基甲酸酯產物。

【0072】在方法之第三實例中，可固化聚胺基甲酸酯樹脂可藉由以下步驟製備：首先藉由以 0.9 至 1.1 之 NCO/OH 比率組合一或多種多元醇（其中至少一種多元醇為聚菌綠烯類多元醇）、至少一種增鏈劑及一或多種官能性為至少 2 之含經封端異氰酸酯基之化合物以形成混合物，且其中多元醇含量為 35 重量%至 80 重量%（以固體計），且增鏈劑含量為 2 重量%至 17 重量%（以固體計）。在第二步驟中，混合物之組分藉由在例如約 80℃ 至約 150℃

之溫度下加熱混合物一段時間（例如約 0.5 小時至約 5 小時），以足以將含異氰酸酯基化合物之一部分部分地去封端來反應，使得形成穩定的部分反應聚胺基甲酸酯樹脂。所述樹脂可藉由再次施加一段時間的足夠熱量直至所有剩餘的含異氰酸酯基化合物均去封端而固化，以形成交聯聚胺基甲酸酯產物。

【0073】聚胺基甲酸酯之物理特性（諸如黏度）可視聚胺基甲酸酯之所要應用，藉由選擇多元醇之分子量以及本文所述之組成物中的聚菌綠烯類多元醇與非菌綠烯類多元醇之比率定製。亦可與聚菌綠烯類多元醇一起包含於組成物中之其他多元醇包含（但不限於）聚(氧伸丙基)二醇、聚(氧伸乙基)二醇、聚(氧伸丙基-氧伸乙基)二醇、聚(氧基四亞甲基)二醇、聚(氧伸丁基)二醇、聚(己內酯)二醇、聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、芳族聚酯二醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇、氫化聚異戊二烯多元醇以及其混合物。

【0074】官能性為至少 2 之一或多種含異氰酸酯基化合物可展現以下特徵中之數種或全部：塊狀、圍繞異氰酸酯官能基來對稱、剛性、芳族、結晶以及高純度。一或多種官能性為至少 2 之含異氰酸酯基化合物包含（但不限於）4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（4,4'-diphenylmethane diisocyanate；MDI）、環己烷二異氰酸酯、二異氰酸對伸苯酯、1,5-萘二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯（toluene diisocyanate；TDI）、對二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸己二酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-雙(異氰基甲基)-環己烷、對四甲基二甲苯二異氰酸酯、間四甲基二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯以及其組合。

【0075】 含經封端異氰酸酯基之化合物可為上列的含異氰酸酯基化合物中之一或多者以及封端劑之反應產物。封端劑可經選擇以使得含異氰酸酯基化合物在所要溫度（例如至少 80℃）下去封端。舉例而言，封端劑可由以下各者構成的族群中選出：己內醯胺、酚、肟、吡唑、丙二酸酯以及其組合。

【0076】 組成物中包含之一或多種增鏈劑可包含例如單體多元醇及多元胺。一或多種增鏈劑各自之分子量可為約 50 至 700。如本領域之技術人員所瞭解，增鏈劑之類型及量將影響聚胺基甲酸酯之彈性體特性，諸如拉伸強度、伸長率以及撕裂抗性值。當如本文所述之組成物反應形成聚胺基甲酸酯時，增鏈劑有助於聚胺基甲酸酯之硬區段，其充當非晶型軟區段域之間的物理交聯。藉由異氰酸酯基與增鏈劑之羥基或胺基之間的反應形成的硬區段抑制由長鏈多元醇提供之聚胺基甲酸酯的較柔軟區段之塑性流動。增鏈劑之選擇及量亦可影響聚胺基甲酸酯之撓曲、熱及化學抗性特性。增鏈劑可包含（但不限於）1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇（2-ethyl-1,3-hexanediol；EHD）、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇（2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol；BEPG）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇（2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol；TMPD）、2,4-二乙基-1,5-戊二醇（2,4-diethyl-1,5-pentanediol；PD-9）、N,N-二異丙醇苯胺、二羥甲基丙酸、氫醌二羥基乙醚（hydroquinone dihydroxyethyl ether；HQEE）、二乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油、二乙基甲苯二胺（diethyltoluenediamine；DETDA）、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯胺)（4,4'-methylene bis(2-chloroaniline)；MBCA）、乙二胺

(ethylenediamine ; EDA)、二甲基硫基甲苯 - 二胺 (dimethylthiotoluene-diamine ; DMTTDA)、4,4'-亞甲基二苯胺 (4,4'-methylenedianiline ; MDA)、亞甲基二胺與 NaCl 之複合物 (MDA 複合物)、丙二醇二對胺基苯甲酸酯 (trimethyleneglycol di-p-aminobenzoate ; TMGDAB)、4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺) (4,4'-methylene-bis(3-chloro-2,6-diethylaniline) ; M-CDEA)、N,N'-雙(第二丁基)亞甲基-二苯胺 (N,N'-bis(sec-butyl)methylene-dianiline ; SBMDA) 以及其混合物。

【0077】 根據本文所揭露之方法製備之聚胺甲酸酯可藉由分批程序或連續程序製備。反應物混合可藉由所述程序中之任一者以及本領域中習知之裝備完成。個別組分為胺基甲酸酯級，因此具有低水分含量或使用習知程序（例如藉由共沸蒸餾或藉由在減壓下在所用壓力下超過水沸點之溫度下加熱）使其實質上不存在水。後一程序需要進行組分脫氣。

【0078】 根據本文所揭露之各種實施例的聚胺甲酸酯之製備可藉由本領域中習知用於合成聚胺甲酸酯之程序達成。此類程序包含澆鑄程序，其中反應物（一或多種多元醇、一或多種二異氰酸酯以及一或多種視情況選用之增鏈劑）藉由一步途徑或兩步途徑以液態混合（亦稱為預聚物技術），隨後，藉由適當技術（諸如澆鑄或模製）將反應混合物製成其最終形式，同時反應藉由鏈延伸及/或交聯而繼續。最終固化典型地藉由在 25°C 至約 200°C 下進行熱空氣後固化長達二十四小時達成。一般而言，組分之反應將後續適用期限限制至數分鐘，且之後立即進行後續澆鑄或模製。亦可使用真空脫氣來製備無泡鑄件。在一步途徑中，藉由一般同時於

常見反應容器中組合用於製備如本文所述之聚胺基甲酸酯之組成物的全部組分來製備聚胺基甲酸酯。一步系統提供變通性、簡單以及製備具有各種物理特性之胺基甲酸酯的低成本製造技術之優勢。諸如填縫劑、密封劑、彈性體及發泡體之應用可經由這些系統進行。

【0079】 兩步系統為：基於預聚物之中間調配物，其可再用多元醇及多元胺進一步鏈延伸，以形成最終聚胺基甲酸酯。這些系統可提供較高效能之胺基甲酸酯且具有降低系統之整體毒性的優勢。

【0080】 在預聚物程序中，首先使一或多種含異氰酸酯基化合物與一或多種多元醇反應，以形成預聚物。一或多種多元醇包含至少一種聚菌綠烯類多元醇。因此，所得預聚物為具有衍生自菌綠烯單體之鏈且其末端用一或多種異氰酸酯基官能化的聚合物。可隨後再將含異氰酸酯基化合物、多元醇及增鏈劑添加至預聚物中以完成聚胺基甲酸酯之形成。

【0081】 本文所述之用於製備聚胺基甲酸酯之方法可無溶劑或包含溶劑。在無溶劑的實施例中，將一或多種多元醇加熱至例如 70℃至 100℃，隨後將其與適量增鏈劑在氮氣流下充分混合至少兩小時以去除濕氣。隨後將含異氰酸酯化合物添加至混合物中，之後立即將混合物傾倒於適宜用脫模化合物處理之加熱模具中。聚胺基甲酸酯組成物藉由於模具中固化數小時，隨後在高於 110℃下後固化至少 2 小時形成。在溶劑法中，將一或多種多元醇溶解於溶劑（諸如無水甲苯）中，將其加熱至例如約 70℃至 100℃，隨後將其與適宜類型及量之一或多種含異氰酸酯化合物及增鏈劑

在氮氣流下混合至少 2 小時。隨後例如藉由蒸發移除溶劑，隨後將組成物在 110℃ 下的真空固化至少 2 小時。可隨後在高於彈性體熔點下來熱壓熱塑性聚胺甲酸酯組成物，以形成彈性體聚胺基甲酸酯物品。

【0082】除了包含一或多種多元醇、含異氰酸酯化合物及增鏈劑以外，用於製備聚胺基甲酸酯之組成物亦可包括加強添加劑、瀝青及製程油以改變聚胺基甲酸酯組成物之物理特徵及/或減低成本。

【0083】在所揭露方法及組成物之各種實施例中，可包含塑化劑作為增量劑，其亦提高固化材料之柔軟度及可撓性。一或多種塑化劑可由以下各者構成的族群中選出：植物油、礦物油、大豆油、萜類樹脂、芳族酯（例如鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二(十一烷)酯、磷酸三甲苯酯及苯六甲酸三異壬酯）、線性酯（例如己二酸二(十三烷)酯）、氯化烷烴、芳族及環烷製程油、烷基萘以及低分子量聚異戊二烯、聚丁二烯或聚丁烯樹脂。組成物中所用之塑化劑之量可在 0 phr 至約 500 phr 範圍內（根據每一百份之聚胺基甲酸酯），約 0 phr 至約 100 phr 或約 0 phr 至約 60 phr。

【0084】根據本文所述之方法及組成物製備之聚胺甲酸酯由於其烴主鏈而與習知烴油、氯化油、瀝青及其他相關低成本延伸材料相容。可併入之瀝青或製程油之量取決於若存在的油之類型、所存在的異氰酸酯基之量以及填充劑之類型。可調配經固化的聚胺甲酸酯，其以每 100 份聚胺基甲酸酯的超過 100 份延伸材料併入且不會自最終產物「滲出」。經固化的聚胺甲酸酯亦可展現在拉伸強度及模量上的適度降低且藉由添加延伸材料而改良伸長率。

油延伸亦可改良水解穩定性、預混合黏度的控制、適用期、凝膠時間、固化時間以及達到較高填充裝載之能力。使用諸如氯化蠟及油之材料亦向成品提供阻燃特性。

【0085】 適合的填充劑包含（但不限於）碳黑、碳酸鈣、黏土、滑石、氧化鋅、二氧化鈦、矽膠以及其類似物。碳酸鈣相對軟且可以相當高水準使用以提高本文所述之聚胺基甲酸酯組成物之擠壓特性。使用碳酸鈣製備之彈性體適合於多種填縫劑及密封劑應用，其中需要高伸長率及適度的拉伸特性。黏土可提供適度的加強、相當的高耐磨性，但相對高的硬化作用。黏土用作需要硬度及高模量之原料（例如鞋底及踵部、墊以及地磚）中之填充劑。氧化鋅亦可提供彈性及導熱性，但其作為加強填充劑之用途可能由於高密度及成本而受限。氧化鋅可與碳黑一起有效用作加強填充劑，以提高拉伸、模量、撕裂及硬度以及耐磨性。值得注意的是，在恆定的碳黑水準下，提高氧化鋅之濃度可在添加異氰酸酯組分後降低本文所述之組成物之可加工適用期；亦即膠凝產生更快速。相較於其他非碳黑填充劑，二氧化矽使拉伸強度較多地增加。二氧化矽亦對本文所述之組成物具有強硬化作用。視所用填充之類型及欲使用調配物之應用而定，填充劑之量通常在 0 phr 至約 800 phr 範圍內。較佳填充劑為矽膠及二氧化鈦。填充劑應充分乾燥以使得所吸附之濕氣不干擾含異氰酸酯化合物與一或多種多元醇之間的反應。

【0086】 亦可將本領域中已知之穩定劑併入組成物中。舉例而言，利用所揭露方法及組成物之聚胺甲酸酯的黏著劑調配物可包含穩定劑，以在密封劑或黏著劑之使用期限期間保護其免受例如

氧氣、臭氧及紫外輻射影響。穩定劑亦可防止於提升溫度之加工期間之熱氧化降解。應避免會干擾胺基甲酸酯固化反應之抗氧化劑及 UV 抑制劑。較佳抗氧化劑為位阻酚系化合物，如丁基化羥基甲苯。較佳 UV 抑制劑為 UV 吸收劑，諸如苯并三唑化合物。調配物中穩定劑之量極大地取決於產品之所欲應用。若加工及耐久性要求適中，則調配物中穩定劑之量將低於約 1 phr。然而，視聚胺基甲酸酯之所欲用途而定，穩定劑濃度可多達約 10 phr。

【0087】 根據所揭露方法及組成物之實施例的聚胺基甲酸酯可藉由本領域中具有通常知識者已知的用於固化異氰酸酯封端之聚合物的程序來固化。固化機制包含（但不限於）使用濕氣、封端胺、噁唑啉、環氧化物、三異氰脲酸酯環形成、脲基甲酸酯（allophonate）及縮二脲交聯以及其類似機制。未填充的胺基甲酸酯系統可在環境溫度下固化，但固化速率可藉由使用典型胺基甲酸酯催化劑及/或提升的溫度來加速。催化劑包含（但不限於）二月桂酸二丁基錫以及 1,4-重氮[2.2.2]二環辛烷。本文所述之組成物中可包含之催化劑之量及類型可根據所要的固化速率來選擇。視所用的固化技術而定，所得聚胺甲酸酯可為熱固性聚胺基甲酸酯或在完成固化後可為具有較高熔融溫度的熱塑性聚胺基甲酸酯。

【0088】 根據所揭露方法及組成物之各種實施例獲得的聚胺甲酸酯展現優良的化學及物理特性。

【0089】 實例

【0090】 一些所揭露的方法及組成物使用以下非限制性實例進一步描述。

【0091】 聚菌綠烯二醇合成

【0092】 為進行聚合，將二鋰丁烷起始劑/MTBE 溶液轉移至反應器中且將目標分子量之適量菌綠烯單體添加至反應器中。視分子量而定，在 25℃ -40℃ 下進行聚合反應多次，用過量環氧丙烷 (PO/Li=5) 封端且用經脫氣 DEMI 水水解，繼而添加 BHT 作為抗氧化劑。用水洗滌最終溶液直至呈非鹼性為止。使有機相與水相分離，隨後藉由在氮氣氛圍下蒸汽汽提移除溶劑。

【0093】 表 1 提供用於製備以下實例及比較實例之調配物的材料的清單。

表 1

材料	描述	重量當量
Krasol® LBH 2000 LO (聚丁二醇)	0.812 毫當量/公克 OH 值 (27-74)	1232
Krasol® HLBH P-2000 (氫化聚丁二醇)	0.83 毫當量/公克 OH 值	
Poly bd® R45-HTLO (聚丁二醇)	0.84 毫當量/公克 OH 值	
聚菌綠烯二醇 (Mw = 2000)	1.019 毫當量/公克 OH 值 (27-74)	981
2-乙基-1,3-己二醇	EHD	73.12
2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (Lupranate® MI)	33.5% NCO 含量	125.4
二月桂酸二丁基錫	T-12	
鄰苯二甲酸二丁酯	DBP	

【0094】 評估多元醇摻合物及異氰酸酯含量之作用

【0095】 評估摻合聚菌綠烯二醇及聚丁二醇且使各種摻合物與增加量之二異氰酸酯反應的作用。在比較實例 1-比較實例 3 中，僅使用聚丁二醇。在實例 1-實例 6 中，使用聚丁二醇與聚菌綠烯二醇之摻合物。在 25℃ 下量測聚胺基甲酸酯預聚物之黏度，且在 60℃ 下歷時 3 小時製備預聚物的期間，藉由鑑別 IR 上 2265 公分⁻¹

下 NCO 基團吸收峰之強度來監測 NCO 基團含量。其結果提供於表 2、表 3 及表 4 中。

表 2	比較實例 1	實例 1	實例 2
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
聚菌綠烯二醇	0	25	50
2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯	19.95	20.09	20.24
最終預聚物中之游離 NCO% (重量 %)	2.72	2.58	2.43
25°C 下預聚物之黏度，厘泊			
預聚合之起始時間	3437	2230	1398
聚合反應 3 小時之時	Off scale	241000	131000
由 FTIR 上 2265/公分之強度獲得的 NCO 含量			
預聚合之起始時間	0.1978	0.2074	0.2137
聚合反應 3 小時之時	0.0950	0.0927	0.0911

表 3	比較實例 2	實例 3	實例 4
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
聚菌綠烯二醇	0	25	50
2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯	31.49	31.63	31.79
最終預聚物中之游離 NCO% (重量 %)	5.42	5.28	5.15
25°C 下預聚物之黏度，厘泊			
預聚合之起始時間	2007	1299	870
聚合反應 3 小時之時	69360	39492	22620
由 FTIR 上 2265/公分之強度獲得的 NCO 含量			
預聚合之起始時間	0.2976	0.2962	0.2982
聚合反應 3 小時之時	0.2001	0.1985	0.1969

表 4	比較實例 3	實例 5	實例 6
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
聚菌綠烯二醇	0	25	50
2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯	46.19	46.33	46.48
最終預聚物中之游離 NCO% (重量 %)	8.24	8.12	7.99

%)			
25°C下預聚物之黏度，厘泊			
預聚合之起始時間	1119	721	545
聚合反應 3 小時之時	19371	10685	7264
由 FTIR 上 2265/公分之強度獲得的 NCO 含量			
預聚合之起始時間	0.3821	0.3827	0.3852
聚合反應 3 小時之時	0.3048	0.3057	0.3063

【0096】 根據表 2-表 4 中之結果，多元醇摻合物中增加之聚菌綠烯二醇使得所得聚胺基甲酸酯預聚物之黏度較低。

【0097】 聚菌綠烯二醇與聚丁二醇之各種摻合物展現類似的黏度結果，其提供於表 5、表 6 及表 7 中。摻合物之黏度隨摻合物中聚菌綠烯二醇之量增加而降低。

表 5

聚菌綠烯二醇		100	75	50	25	0
Polybd R45HTLO		0	25	50	75	100
布氏黏度 (Brookfield viscosity)，厘泊	25°C	1289	1828	2757	4187	6467
	40°C	427	666	1060	1687	2663
	60°C	142	236	398	652	1045
			可混溶	可混溶	可混溶	

表 6

聚菌綠烯二醇		100	75	50	25	0
卡索 (Krasol) LBH 2000		0	25	50	75	100
布氏黏度，厘泊	25°C	1289	2128	3609	6186	10623
	40°C	427	668	1035	1629	2605
	60°C	142	205	299	434	631
			可混溶	可混溶	可混溶	

表 7

聚菌綠烯二醇		100	75	50	25	0
卡索 HLBH 2000		0	25	50	75	100
布氏黏度，厘泊	25°C	1289	2820	6452	15216	36492
	40°C	427	863	1804	3819	8748

	60°C	142	254	473	892	1831
			可混溶	可混溶	可混溶	

【0098】 物理特性之評估

【0099】 單獨使用聚菌綠烯二醇（Mw=2000）或使用其與聚丁二烯多元醇之摻合物來製備用於評估的經固化聚胺基甲酸酯薄片之各種樣品。由亦使用各種濃度之增鏈劑、乙基己二醇（ethyl hexanediol；EHD）及二異氰酸酯 2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯（Lupranate® MI）的摻合物製備聚胺甲酸酯。

【0100】 藉由一步程序製備聚胺甲酸酯。將多元醇與增鏈劑在燒瓶中組合且在環境溫度下在氮氣下混合，繼而添加異氰酸酯且立即將混合物傾倒至經加熱模具中。在烘箱中執行最終固化並保持在 85°C 下 5 小時，且在 60°C 下放隔夜。在室溫下後固化各樣品薄層一週，隨後測試其物理特性。藉由參考 ASTM D412、ASTM D624 模頭 C 且使用 DSC、肖氏型硬度計（Shore type Durometer）、布氏黏度計（Brookfield viscometer）及 EJA 萬特吉-10 拉伸測試器（EJA Vantage-10 tensile tester）測試相關參數且其結果提供於表 8、表 9 及表 10 中。

表 8	比較實例 A1	A2	A3	A4
卡索 LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚菌綠烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	5.34	5.05	4.75	4.10
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	19.95	20.09	20.24	20.42
20% T-12 於 2DBP 中之溶液， 滴	4	4	4	4
硬區段含量，重量%	20.19	20.09	19.99	19.69
PU 之硬度，肖氏 A	54	47	38	55*
拉伸強度，磅/平方吋	337	267	無資料**	無資料***
斷裂伸長率，%	885	680	>1250	無資料***
模量，磅/平方吋	109	95	41	無資料***

撕裂強度，磅/吋	98	74	33	無資料***
聚胺基甲酸酯產物之 Tg，℃	-28.3	-33.4	-39.8	-51.2

55* 藉由肖氏 00 型硬度計測試硬度

無資料** 由於應力超過 1200%後試樣仍未破裂，故未能獲得資料

無資料*** 對於樣品 A4，其過軟且過黏而不能測試

表 9	比較實例 B1	B2	B3	B4
卡索 LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚菌綠烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.87	11.58	11.28	10.81
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	31.49	31.63	31.79	32.28
20% T-12 於 2DBP 中之溶液， 滴	4	5	5	4
硬區段含量，重量%	30.24	30.17	30.10	30.11
PU 之硬度，肖氏 A	72	66	60	55
拉伸強度，磅/平方吋	1920	1029	742	572
斷裂伸長率，%	584	468	479	412
模量，磅/平方吋	494	332	228	164
撕裂強度，磅/吋	269	214	172	109
聚胺基甲酸酯產物之 Tg，℃	-28.0	-31.0	-36.6	-47.5

表 10	比較實例 C1	C2	C3	C4
卡索 LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚菌綠烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.19	19.89	19.59	19.01
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	46.19	46.33	46.48	46.77
20% T-12 於 2DBP 中之溶液， 滴	4	5	5	4
硬區段含量，重量%	39.90	39.84	39.78	39.68
PU 之硬度，肖氏 A	83	75	73	71
拉伸強度，磅/平方吋	2188	1350	1125	982
斷裂伸長率，%	491	291	328	347
模量，磅/平方吋	860	681	527	378
撕裂強度，磅/吋	392	332	280	174
聚胺基甲酸酯產物之 Tg，℃	-26.6	-29.9	-33.0	-45.9

【0101】 儘管多元醇摻合物中聚菌綠烯二醇之濃度增加使固化樣

品中之硬度及拉伸強度降低，但較高濃度之增鏈劑實質上改良所有樣品之物理特性。因此，適當地選擇增鏈劑之類型及量將向衍生自大量聚菌綠烯二醇的聚胺基甲酸酯預聚物提供固化前改良的黏度與固化後適當的物理特性。

【0102】 下表 11 至表 16 提供與使用兩步法製備的聚胺基甲酸酯樣品之物理特性有關的資料。在約 80℃ 下使多元醇與異氰酸酯一起反應約三小時以形成預聚物，繼而添加增鏈劑，使得最終聚胺基甲酸酯之 NCO/OH 比率為約 1.0。在烘箱中執行最終固化並保持在 85℃ 下 5 小時，且在 60℃ 下放隔夜。

【0103】 對於實例 D3-8、實例 E3-8 及實例 F3-8 之樣品，聚菌綠烯二醇（Mw=5000）經評估之分子量高於實例 G3-8、H3-8 及 I3-8 之聚菌綠烯二醇（Mw=2000）。在室溫下後固化各樣品薄層一週，隨後測試其物理特性。藉由參考 ASTM D412、ASTM D624 模頭 C 且使用 DSC、肖氏型硬度計、布氏黏度計及 EJA 萬特吉-10 拉伸測試器測試相關參數，且其結果提供於表 11 至表 16 中。

表 11	比較實例		實例		實例		實例	
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.80		12.30		12.80		13.80	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		11.80		12.30		12.80		13.80
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	31.09	31.09	30.57	30.57	30.06	30.06	29.03	29.03
20% T-12 於 DBP 中之溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	73/28	76/31	72/30	74/30	71/27	71/27	55/16	49/12
Tg, °C	-29.0	-28.5	-37.0	-38.6	-48.9	-47.3	-60.6	-62.4
模量，磅/平方吋	339	372	474	387	442	452	171	121
拉伸強度，磅/平	1136	675	1508	641	1507	816	657	447

方吋								
斷裂伸長率，%	862	779	730	634	665	526	473	744
撕裂強度，磅/吋	238	205	275	213	248	212	121	104

表 12	比較實例		實例		實例		實例	
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.40		21.00		21.63		22.50	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		20.40		21.00		21.63		22.50
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	46.17	46.17	45.82	45.82	45.54	45.54	44.28	44.28
20% T-12 於 DBP 中之溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	91/48	91/44	87/42	86/40	82/38	83/35	66/21	63/18
Tg，℃	-26.8	-30.0	-36.6	-40.8	-45.5	-46.1	-62.1	-61.5
模量，磅/平方吋	1163	1146	1118	1068	1043	977	387	323
拉伸強度，磅/平方吋	2106	1347	1976	1345	1671	1191	602	520
斷裂伸長率，%	452	383	453	399	343	272	200	314
撕裂強度，磅/吋	464	378	404	369	351	283	116	110

表 13	比較實例		實例		實例		實例	
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	32.60		33.10		33.60		34.60	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		32.60		33.10		33.60		34.60
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	67.55	67.55	67.03	67.03	66.52	66.52	65.49	65.49
於 2DBP 中之 20% T-12 溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	95/58	96/57	92/52	94/48	82/39	89/42	72/19	68/18
Tg，℃	-31.3	-29.2	-41.5	-38.6	-50.3	-49.2	-62.9	-62.2
模量，磅/平方吋	2160	2099	1841	1784	1581	1400	258	無資料
拉伸強度，磅/平方吋	3093	2207	2305	1851	1834	1449	262	242

斷裂伸長率，%	429	290	338	232	231	186	133	88
撕裂強度，磅/吋	627	561	498	463	362	283	80	64

表 14	比較實例		實例		實例		實例	
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.80		11.60		11.40		11.00	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		11.80		11.60		11.40		11.00
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	31.09	31.09	31.29	31.29	31.51	31.51	31.91	31.91
20% T-12 於 DBP 中之溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	73/28	76/31	69/26	68/23	66/19	62/20	58/15	57/15
Tg，℃	-29.0	-28.5	-32.6	-33.5	-38.8	-37.3	-55.5	-49.7
模量，磅/平方吋	339	372	320	274	219	212	98	68
拉伸強度，磅/平方吋	1136	675	1267	635	1048	560	577	314
斷裂伸長率，%	862	779	833	728	939	760	903	866
撕裂強度，磅/吋	238	205	211	202	157	142	77	64

表 15	比較實例		實例		實例		實例	
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.40		20.20		20.00		19.60	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		20.40		20.20		20.00		19.60
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	46.17	46.17	46.37	46.37	46.58	46.58	46.98	46.98
20% T-12 於 DBP 中之溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	91/48	91/44	88/41	88/40	82/36	88/39	84/35	84/37
Tg，℃	-26.8	-30.0	-33.9	-34.3	-39.0	-40.2	48.11	50.46
模量，磅/平方吋	1163	1146	1059	1026	801	830	687	714
拉伸強度，磅/平方吋	2106	1347	1869	1586	1659	1291	1477	1027
斷裂伸長率，%	452	383	460	490	548	483	514	396

撕裂強度，磅/吋	464	378	395	385	346	326	260	240
----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

表 16	比較實例		實例		實例		實例	
	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚菌綠烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	32.50		32.30		32.10		31.70	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		32.50		32.30		32.10		31.70
2,4'二苯基甲烷二異氰酸酯	67.38	67.38	67.58	67.58	67.79	67.79	68.19	68.19
20% T-12 於 DBP 中之溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	95/58	96/57	92/49	95/53	95/48	85/48	96/55	95/52
Tg, °C	-31.3	-29.2	-35.9	-34.5	-36.7	-41.3	-62.1	-63.6
模量，磅/平方吋	2160	2099	1955	1915	1824	1710	1623	1557
拉伸強度，磅/平方吋	3093	2207	2415	2133	3230	1761	2355	1669
斷裂伸長率，%	429	290	314	280	425	235	329	203
撕裂強度，磅/吋	627	561	564	542	527	471	427	420

【0104】 類似於藉由一步程序獲得之樣品，多元醇摻合物中的聚菌綠烯二醇之濃度增加使固化樣品之硬度及拉伸強度降低。使用 2-乙基-1,3-己二醇替代 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇向所有樣品提供改良之物理特性，表明適當選擇增鏈劑之類型及量可抵消增加聚胺基甲酸酯中菌綠烯類軟區段之濃度的影響。

【0105】 B1、B2、B3 及 B4 藉由一步程序製備且硬其區段含量（增鏈劑加上二異氰酸酯）以組成物之總重量計為約 30 重量%。G1、G3、G5 及 G7 亦具有約 30 重量%之硬區段含量，但藉由兩步方法製備。G1、G3、G5 及 G7 展現略改良之拉伸強度。增加硬區段含量一般能改良整體的物理效能。舉例而言，比較 C1、C2、C3 及 C4 與 H1、H3、H5 及 H7，其硬區段含量均為約 40 重量%。

【0106】 應瞭解除本文中另外闡述特定含義之外，本文中所使用的術語及表述具有如關於其相應各別查詢及研究領域給予此類術語及表述的一般意義。關係術語（諸如第一及第二及其類似術語）僅可用於區分一個實體或行為與另一實體或行為，而未必需要或意指此類實體或行為之間的任何實際此類關係或次序。術語「包含」、「包括」或其任何變化形式意欲涵蓋非排他性包含，使得包括要素清單之製程、方法、物品或裝置不僅包含那些要素，而且可包含未明確列出或為此類製程、方法、物品或裝置所固有之其他要素。前面有「一」之要素不（但不進一步限制）排除包括所述要素之製程、方法、物品或裝備中其他相同要素之存在。術語「及」以及「或」可具有結合與分離含義。

【0107】 除非另外說明，否則本說明書中（包含隨後申請專利範圍中）所闡述之任何及所有量測值、值、評分、位置、量值、尺寸及其他規格為近似值而非精確值。其意欲具有符合其相關功能及其所屬領域習用的合理範圍。

【0108】 儘管前文已描述所認為之最佳模式及/或其他實例，但應瞭解其中可進行各種修改，且本文所揭露之標的物可以各種形式及實例實施，且其可用於諸多應用，本文僅描述其中一些。以下申請專利範圍意欲主張屬於本發明概念之真實範疇的任何及所有修改形式及變體。

【符號說明】

【0109】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚合物，包括：

衍生自至少一種單體的疏水性聚合物鏈，其中所述至少一種單體包括菌綠烯；以及

至少一個末端官能基。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一個末端官能基由以下基團構成的族群中選出：胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基團、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基以及酚基。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由二烯及乙烯基芳族物構成之族群中選出的共聚單體。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由丁二烯、異戊二烯及苯乙烯構成之族群中選出的共聚單體。

【第5項】 一種聚合物，包括：

衍生自至少一種單體的疏水性聚合物鏈，其中所述至少一種單體包括菌綠烯；以及

接枝於所述疏水性聚合物鏈上之硫代乙醇酸及硫代乙醇酸的酯中之一者或兩者。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由二烯及乙烯基芳族物構成之族群中選出的共聚單體。

【第7項】如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由丁二烯、異戊二烯及苯乙烯構成之族群中選出的共聚單體。

【第8項】如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其更包括末端羧酸基團。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述末端官能基為羥基。

【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之聚合物，其包括多個末端羥基。

【第11項】如申請專利範圍第 9 項所述之聚合物，其中所述聚合物為多元醇。

【第12項】一種用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，包括如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及一或多種含異氰酸酯基化合物，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物之異氰酸酯基官能性至少為 2。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇為菌綠烯與至少一種由二烯、乙烯基芳族物以及其組合構成之族群中選出的共聚單體的共聚物。

【第14項】如申請專利範圍第 13 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述二烯由丁二烯、異戊二烯及其組合構成之族群中選出。

【第15項】如申請專利範圍第 13 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述乙烯基芳族物由苯乙烯及 α 甲基苯乙烯構成之族群中選出。

【第16項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其更包括增鏈劑。

【第17項】如申請專利範圍第 16 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述增鏈劑由單體多元醇及多元胺構成之族群中選出。

【第18項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述一或多種多元醇更包括聚二烯之均聚物或多元醇的共聚物。

【第19項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述組成物的 NCO/OH 比率為約 2:1 至 1:2。

【第20項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的數目平均分子量小於或等於 100,000 公克/莫耳。

【第21項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的數目平均分子量小於或等於 25,000 公克/莫耳。

【第22項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中在 25°C 下所述多元醇之黏度低於 100,000 厘泊。

【第23項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 50%。

【第24項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 10%。

【第25項】一種製備聚胺基甲酸酯之方法，包括：

將如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇與一或多種含異氰酸酯化合物組合，以形成反應混合物，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性至少為 2；以及

使所述反應混合物固化，以形成所述聚胺基甲酸酯。

【第26項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，更包括將如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物與增鏈劑組合。

【第27項】如申請專利範圍第 26 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述增鏈劑由單體多元醇及多元胺構成之族群中選出。

【第28項】如申請專利範圍第 26 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述增鏈劑由以下物質構成之族群中選出：1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇（EHD）、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇（BEPG）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇（TMPD）、2,4-二乙基-1,5-戊二醇（PD-9）、N,N-二異丙醇苯胺、二羥甲基丙酸、氫醌二羥基乙醚（HQEE）、二乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油、二乙基甲苯二胺（DETDA）、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯胺)（MBCA）、乙二胺（EDA）、二甲基硫基甲苯-二胺（DMTTDA）、4,4'-亞甲基二苯胺（MDA）、亞甲基二胺與 NaCl 之複合物（MDA 複合物）、丙二醇二對胺基苯甲酸酯（TMGDAB）、4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)（M-CDEA）、N,N'-雙(第二丁基)亞甲基-二苯胺（SBMDA）以及其混合物。

【第29項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇為茵綠烯與一或多種由二烯、乙烯基芳族

物以及其組合構成之族群中選出的共聚單體之共聚物。

【第30項】如申請專利範圍第 29 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述二烯由丁二烯及異戊二烯構成之族群中選出。

【第31項】如申請專利範圍第 29 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述乙烯基芳族物由苯乙烯及 α 甲基苯乙烯構成之族群中選出。

【第32項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述一或多種含異氰酸酯基化合物由以下物質構成之族群中選出：4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（MDI）、環己烷二異氰酸酯、二異氰酸對伸苯酯、1,5-萘二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯（TDI）、對二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸己二酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-雙(異氰基甲基)-環己烷、對四甲基二甲苯二異氰酸酯、間四甲基二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯以及其組合。

【第33項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 50%。

【第34項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 10%。

【第35項】一種聚胺基甲酸酯，其根據如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法來製備。

【第36項】一種彈性體產品，包括如申請專利範圍第 35 項所述之聚胺基甲酸酯。

【第37項】如申請專利範圍第 36 項所述之彈性體產品，其中所述產品呈密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發

泡體、黏著劑或推進劑黏合劑之形式。

【第38項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，更包括：

將極性多元醇及增鏈劑中之至少一者與如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物組合，以形成穩定反應產物；以及

向所述穩定反應產物中再添加一定量之所述極性多元醇、所述增鏈劑、如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇中之至少一者以及所述一或多種含異氰酸酯化合物，以形成反應混合物，

其中所述反應混合物的 NCO/OH 比率為約 0.9 至 1.1，如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇之含量以固體計為 35 重量%至 80 重量%，且所述至少一種極性多元醇及增鏈劑之含量以固體計為 2 重量%至 17 重量%。

【第39項】如申請專利範圍第 38 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述穩定反應產物的 NCO/OH 比率為約 0.4 至 0.7。

【第40項】如申請專利範圍第 38 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述穩定反應產物的 OH/NCO 比率為約 0.25 至 0.55。

【第41項】如申請專利範圍第 38 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述至少一種極性多元醇由以下物質構成之族群中選出：聚(氧伸丙基)二醇、聚(氧伸乙基)二醇、聚(氧伸丙基-氧伸乙基)二醇、聚(氧基四亞甲基)二醇、聚(氧伸丁基)二醇、聚(己內酯)二醇、聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、芳族聚酯二醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇、氫化聚異戊二烯多元醇以及其混合物。

【第42項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物包括含經封端異氰酸酯之化合物，且更包括以下步驟：

將極性多元醇及增鏈劑中之至少一者與如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物組合，以形成所述反應混合物，以及

在固化前將所述含經封端異氰酸酯之化合物去封端，

其中所述反應混合物的 NCO/OH 比率為約 0.9 至 1.1，如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇之含量以固體計為 35 重量%至 80 重量%，且所述極性多元醇及增鏈劑中之至少一者之含量以固體計為 2 重量%至 17 重量%。

【第43項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與烷烴磺醯氯、烷烴磺醯氯、芳烴磺醯氯及芳烴磺醯氯中之至少一者在三級胺催化劑的存在下反應，以形成烷烴磺酸酯及芳烴磺酸酯封端之聚合物中之至少一者；以及

使所述烷烴磺酸酯或芳烴磺酸酯封端之聚合物與一級胺或氨反應，以得到所述胺封端之聚菌綠烯。

【第44項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

藉由陰離子聚合使一或多種包括菌綠烯之單體聚合，以得到具有至少一個活性末端之聚合物鏈；

用環氧烷淬滅所述至少一個活性末端，其中所述環氧烷的烷基為 C1-C20 烷基，以得到二級醇；以及

使所述二級醇與氨在氫氣存在下反應，以得到所述胺封端之

聚菌綠烯。

【第45項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

將一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與鹼組合，以形成混合物；

向所述混合物中添加丙烯腈，以形成氰基烷基化聚合物；以及

在無水氨存在下氫化所述氰基烷基化聚合物，以形成所述胺封端之聚菌綠烯。

【第46項】一種製備縮水甘油基封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與單環氧化合物反應，以形成混合物；以及

向所述混合物中添加鹼金屬氫氧化物，以得到縮水甘油基封端之聚菌綠烯。

【第47項】一種製備羧酸封端之聚菌綠烯的方法，包括：

藉由陰離子聚合使一或多種包括菌綠烯之單體聚合，以得到具有至少一個活性末端之聚合物鏈；

使所述至少一個活性末端與二氧化碳反應；以及

用酸淬滅所述至少一個活性末端，以得到所述羧酸封端之聚菌綠烯。

【第48項】一種製備羧酸封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與環酞反應。

【第49項】一種製備羧酸官能化聚菌綠烯之方法，包括使不飽和聚菌綠烯化合物與含硫代乙醇酸化合物反應。

【第50項】一種製備(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包

括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸鹽中之至少一者反應，以形成所述(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯。

【第51項】一種製備烷基丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含異氰酸酯化合物反應，以形成聚異氰酸酯預聚物，其中所述含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性為 2 或大於 2；以及

使所述聚異氰酸酯預聚物與羥基-烷基丙烯酸酯反應，以形成所述烷基丙烯酸酯封端之聚菌綠烯。

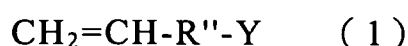
【第52項】一種製備(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括使羧酸封端之聚菌綠烯與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯反應。

【第53項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含有至少一個異氰酸酯基之烷氧基矽烷反應。

【第54項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括：

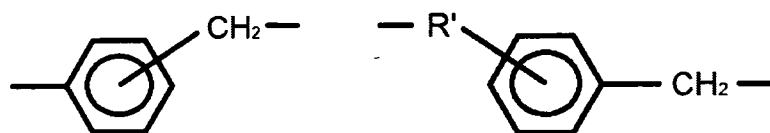
使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與鹼金屬或含鹼金屬化合物中之至少一者反應，以得到含金屬烷醇鹽基團之化合物；

使所述含金屬烷醇鹽基團之化合物與根據下式(1)之有機鹵素化合物反應：



其中 Y 為由氯、溴及碘中選出之鹵素原子；且 R''為由以下

基團中選出之二價基團： $-\text{CH}_2-$ 、



以及 $-\text{R}'-\text{OCH}_2-$ ，

其中 R' 為由伸烷基、伸環烷基、伸芳基以及伸芳烷基中選出之二價烴基，以得到具有烯烴醚基之化合物；以及

使所述烯烴醚基與根據式 (2) 之氫化矽反應：



其中 X 由鹵素、烷氧基、醯氧基、酮肟基、胺基、醯胺、胺氧基及硫醇鹽構成之族群中選出， R 為單價烴基，且 a 為 0、1 或 2。

【第55項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含異氰酸酯化合物反應，以形成聚異氰酸酯預聚物，其中所述含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性為 2 或大於 2；以及

使所述聚異氰酸酯預聚物與含有至少一個胺基之烷氧基矽烷反應。

【第56項】一種製備乙醯乙酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與二乙烯酮或二乙烯酮-丙酮加合物反應。

【第57項】一種製備酚封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與酚及含酚化合物中之至少一者在酸活化之黏土催化劑存在下反應。



申請日:

IPC分類: C08F236/02(2006.01)
C08F8/00(2006.01)
C08L75/04(2006.01)
C08G18/62(2006.01)
C08G18/08(2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合物、用於製備聚胺基甲酸酯之組成物以及製備聚胺基甲酸酯、彈性體產品及聚菌綠烯之方法

【英文發明名稱】POLYMER, COMPOSITION FOR MAKING POLYURETHANE, AND METHOD OF PREPARING POLYURETHANE, ELASTOMERIC PRODUCT AND POLYFARNESENE

【中文】本發明提供一種聚合物，其具有衍生自菌綠烯單體及諸如二烯及乙烯基芳族物之其他視情況存在之單體的疏水性聚合物鏈。所述聚合物亦包含一或多個末端官能基，諸如胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基、酚基以及羥基。諸如羧酸之官能基亦可沿疏水性聚合物鏈接枝。所述聚合物可併入視情況包含一或多種具有類似官能基之聚合物樹脂的可固化組成物中。本發明亦提供製備所述可固化聚合物組成物之方法。所述聚合物組成物之可固化或固化形式可用於各種產品中，諸如密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發泡體、黏著劑或推進劑黏合劑。

【英文】A polymer having a hydrophobic polymer chain derived from monomers of farnesene and other optional monomers, such as dienes and vinyl aromatics. The polymer also includes one or more terminal functional groups, such as an amino group, a glycidyl group, a carboxylic acid group, a (meth)acrylate group, a silane group, an isocyanate group, an acetoacetate group, a phenolic group, and a hydroxyl group. Functional groups, such as carboxylic acids, may also be grafted along the hydrophobic polymer chain. The polymer

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合物、用於製備聚胺基甲酸酯之組成物以及製備聚胺基甲酸酯、彈性體產品及聚菌綠烯之方法

【英文發明名稱】POLYMER, COMPOSITION FOR MAKING POLYURETHANE, AND METHOD OF PREPARING POLYURETHANE, ELASTOMERIC PRODUCT AND POLYFARNESENE

〔相關申請案之交叉引用〕

【0001】本申請案是關於且主張 2016 年 1 月 6 日申請之標題為 POLYOLS DERIVED FROM FARNESENE FOR POLYURETHANES 之非臨時美國申請案第 14/989,140 號的優先權，其內容以全文引用的方式併入本文中以用於所有目的。

【技術領域】

【0002】本發明的標的物是關於疏水性可固化聚合物系統，其可用作例如隔離用玻璃密封劑、電灌封化合物、建造塗料/密封劑以及水膜。更特定言之，本發明是關於可固化聚合物系統（諸如聚胺基甲酸酯樹脂及其組成物），其包含衍生自菌綠烯之聚合物。

【先前技術】

【0003】疏水性聚合物組成物通常基於聚丁二烯多元醇或聚矽氧聚合物。這些聚合物即使在低分子量下亦具有相對高黏度，從而使得可調配具有優良流動特徵之可固化封裝劑或可能難以噴塗之可固化塗料調配物。令人遺憾地，用於降低調配物之黏度的常見方法為使組成物疏水性降低，此外其亦具有其他缺陷。舉例而

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚合物，包括：

衍生自至少一種單體的疏水性聚合物鏈，其中所述至少一種單體包括菌綠烯；以及

至少一個末端官能基。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一個末端官能基由以下基團構成的族群中選出：胺基、縮水甘油基、羧酸基團、(甲基)丙烯酸酯基、矽烷基團、異氰酸酯基、乙醯乙酸酯基以及酚基。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由二烯及乙烯基芳族物構成之族群中選出的共聚單體。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由丁二烯、異戊二烯及苯乙烯構成之族群中選出的共聚單體。

【第5項】 一種聚合物，包括：

衍生自至少一種單體的疏水性聚合物鏈，其中所述至少一種單體包括菌綠烯；以及

接枝於所述疏水性聚合物鏈上之硫代乙醇酸及硫代乙醇酸的酯中之一者或兩者。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其中所述至少一種單體更包括至少一種由二烯及乙烯基芳族物構成之族群中選出的共聚單體。

【第7項】 如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其中所述至少

第 1 頁，共 10 頁(發明申請專利範圍)

一種單體更包括至少一種由丁二烯、異戊二烯及苯乙烯構成之族群中選出的共聚單體。

【第8項】如申請專利範圍第 5 項所述之聚合物，其更包括末端羧酸基團。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述之聚合物，其中所述末端官能基為羥基。

【第10項】如申請專利範圍第 9 項所述之聚合物，其包括多個末端羥基。

【第11項】如申請專利範圍第 9 項所述之聚合物，其中所述聚合物為多元醇。

【第12項】一種用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，包括如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及一或多種含異氰酸酯基化合物，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物之異氰酸酯基官能性至少為 2。

【第13項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇為菌綠烯與至少一種由二烯、乙烯基芳族物以及其組合構成之族群中選出的共聚單體的共聚物。

【第14項】如申請專利範圍第 13 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述二烯由丁二烯、異戊二烯及其組合構成之族群中選出。

【第15項】如申請專利範圍第 13 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述乙烯基芳族物由苯乙烯及 α 甲基苯乙烯構成之族群中選出。

【第16項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸

酯之組成物，其更包括增鏈劑。

【第17項】如申請專利範圍第 16 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述增鏈劑由單體多元醇及多元胺構成之族群中選出。

【第18項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇更包括聚二烯之均聚物或多元醇的共聚物。

【第19項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述組成物的 NCO/OH 比率為約 2:1 至 1:2。

【第20項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的數目平均分子量小於或等於 100,000 公克/莫耳。

【第21項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的數目平均分子量小於或等於 25,000 公克/莫耳。

【第22項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中在 25℃ 下所述多元醇之黏度低於 100,000 厘泊。

【第23項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 50%。

【第24項】如申請專利範圍第 12 項所述之用於製備聚胺基甲酸酯之組成物，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 10%。

【第25項】一種製備聚胺基甲酸酯之方法，包括：

將如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇與一或多種含異氰

酸酯化合物組合，以形成反應混合物，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性至少為 2；以及

使所述反應混合物固化，以形成所述聚胺基甲酸酯。

【第26項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，更包括將如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物與增鏈劑組合。

【第27項】如申請專利範圍第 26 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述增鏈劑由單體多元醇及多元胺構成之族群中選出。

【第28項】如申請專利範圍第 26 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述增鏈劑由以下物質構成之族群中選出：1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇（EHD）、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇（BEPG）、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇（TMPD）、2,4-二乙基-1,5-戊二醇（PD-9）、N,N-二異丙醇苯胺、二羥甲基丙酸、氫醌二羥基乙醚（HQEE）、二乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油、二乙基甲苯二胺（DETDA）、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯胺)（MBCA）、乙二胺（EDA）、二甲基硫基甲苯-二胺（DMTTDA）、4,4'-亞甲基二苯胺（MDA）、亞甲基二胺與 NaCl 之複合物（MDA 複合物）、丙二醇二對胺基苯甲酸酯（TMGDAB）、4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)（M-CDEA）、N,N'-雙(第二丁基)亞甲基-二苯胺（SBMDA）以及其混合物。

【第29項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇為茵綠烯與一或多種由二烯、乙烯基芳族物以及其組合構成之族群中選出的共聚單體之共聚物。

【第30項】如申請專利範圍第 29 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述二烯由丁二烯及異戊二烯構成之族群中選出。

【第31項】如申請專利範圍第 29 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述乙烯基芳族物由苯乙烯及 α 甲基苯乙烯構成之族群中選出。

【第32項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述一或多種含異氰酸酯基化合物由以下物質構成之族群中選出：4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（MDI）、環己烷二異氰酸酯、二異氰酸對伸苯酯、1,5-萘二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯（TDI）、對二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸己二酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-雙(異氰基甲基)-環己烷、對四甲基二甲苯二異氰酸酯、間四甲基二甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯以及其組合。

【第33項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 50%。

【第34項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述多元醇的不飽和度小於或等於 10%。

【第35項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，更包括：

將極性多元醇及增鏈劑中之至少一者與如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物組合，以形成穩定反應產物；以及

向所述穩定反應產物中再添加一定量之所述極性多元醇、所述增鏈劑、如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇中之至少一者以

及所述一或多種含異氰酸酯化合物，以形成反應混合物，

其中所述反應混合物的 NCO/OH 比率為約 0.9 至 1.1，如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇之含量以固體計為 35 重量%至 80 重量%，且所述至少一種極性多元醇及增鏈劑之含量以固體計為 2 重量%至 17 重量%。

【第36項】如申請專利範圍第 35 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述穩定反應產物的 NCO/OH 比率為約 0.4 至 0.7。

【第37項】如申請專利範圍第 35 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述穩定反應產物的 OH/NCO 比率為約 0.25 至 0.55。

【第38項】如申請專利範圍第 35 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述至少一種極性多元醇由以下物質構成之族群中選出：聚(氧伸丙基)二醇、聚(氧伸乙基)二醇、聚(氧伸丙基-氧伸乙基)二醇、聚(氧基四亞甲基)二醇、聚(氧伸丁基)二醇、聚(己內酯)二醇、聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、芳族聚酯二醇、聚丁二烯多元醇、氫化聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇、氫化聚異戊二烯多元醇以及其混合物。

【第39項】如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法，其中所述一或多種含異氰酸酯化合物包括含經封端異氰酸酯之化合物，且更包括以下步驟：

將極性多元醇及增鏈劑中之至少一者與如申請專利範圍第 11 項所述之多元醇及所述一或多種含異氰酸酯化合物組合，以形成所述反應混合物，以及

在固化前將所述含經封端異氰酸酯之化合物去封端，

其中所述反應混合物的 NCO/OH 比率為約 0.9 至 1.1，如申

請專利範圍第 11 項所述之多元醇之含量以固體計為 35 重量%至 80 重量%，且所述極性多元醇及增鏈劑中之至少一者之含量以固體計為 2 重量%至 17 重量%。

【第40項】一種聚胺基甲酸酯，其根據如申請專利範圍第 25 項所述之製備聚胺基甲酸酯之方法來製備。

【第41項】一種彈性體產品，包括如申請專利範圍第 40 項所述之聚胺基甲酸酯。

【第42項】如申請專利範圍第 41 項所述之彈性體產品，其中所述產品呈密封劑、塗料、填縫劑、電灌封化合物、膜、海綿、發泡體、黏著劑或推進劑黏合劑之形式。

【第43項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與烷烴磺醯氯、烷烴磺醯氟、芳烴磺醯氯及芳烴磺醯氟中之至少一者在三級胺催化劑的存在下反應，以形成烷烴磺酸酯及芳烴磺酸酯封端之聚合物中之至少一者；以及

使所述烷烴磺酸酯或芳烴磺酸酯封端之聚合物與一級胺或氨反應，以得到所述胺封端之聚菌綠烯。

【第44項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

藉由陰離子聚合使一或多種包括菌綠烯之單體聚合，以得到具有至少一個活性末端之聚合物鏈；

用環氧烷淬滅所述至少一個活性末端，其中所述環氧烷的烷基為 C1-C20 烷基，以得到二級醇；以及

使所述二級醇與氨在氫氣存在下反應，以得到所述胺封端之聚菌綠烯。

【第 45 項】一種製備胺封端之聚菌綠烯的方法，包括：

將一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與鹼組合，以形成混合物；

向所述混合物中添加丙烯腈，以形成氰基烷基化聚合物；以及

在無水氨存在下氫化所述氰基烷基化聚合物，以形成所述胺封端之聚菌綠烯。

【第 46 項】一種製備縮水甘油基封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與單環氧化合物反應，以形成混合物；以及

向所述混合物中添加鹼金屬氫氧化物，以得到縮水甘油基封端之聚菌綠烯。

【第 47 項】一種製備羧酸封端之聚菌綠烯的方法，包括：

藉由陰離子聚合使一或多種包括菌綠烯之單體聚合，以得到具有至少一個活性末端之聚合物鏈；

使所述至少一個活性末端與二氧化碳反應；以及

用酸淬滅所述至少一個活性末端，以得到所述羧酸封端之聚菌綠烯。

【第 48 項】一種製備羧酸封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與環酐反應。

【第 49 項】一種製備羧酸官能化聚菌綠烯之方法，包括使不飽和聚菌綠烯化合物與含硫代乙醇酸化合物反應。

【第 50 項】一種製備(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸鹽中之至少一者反應，以形成所述(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯。

【第 51 項】一種製備烷基丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含異氰酸酯化合物反應，以形成聚異氰酸酯預聚物，其中所述含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性為 2 或大於 2；以及

使所述聚異氰酸酯預聚物與羥基-烷基丙烯酸酯反應，以形成所述烷基丙烯酸酯封端之聚菌綠烯。

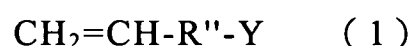
【第 52 項】一種製備(甲基)丙烯酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括使羧酸封端之聚菌綠烯與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯反應。

【第 53 項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含有至少一個異氰酸酯基之烷氧基矽烷反應。

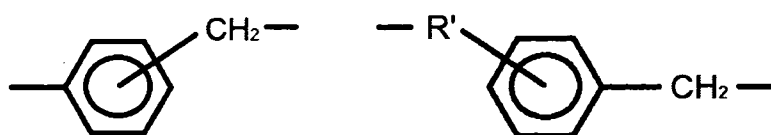
【第 54 項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與鹼金屬或含鹼金屬化合物中之至少一者反應，以得到含金屬烷醇鹽基團之化合物；

使所述含金屬烷醇鹽基團之化合物與根據下式(1)之有機-鹵素化合物反應：



其中 Y 為由氯、溴及碘中選出之鹵素原子；且 R''為由以下基團中選出之二價基團：-CH₂-、



以及 $-R'-OCH_2-$ ，

其中 R' 為由伸烷基、伸環烷基、伸芳基以及伸芳烷基中選出之二價烴基，以得到具有烯烴醚基之化合物；以及

使所述烯烴醚基與根據式 (2) 之氫化矽反應：



其中 X 由鹵素、烷氧基、醯氧基、酮肟基、胺基、醯胺、胺氧基及硫醇鹽構成之族群中選出， R 為單價烴基，且 a 為 0、1 或 2。

【第 55 項】一種製備矽烷封端之聚菌綠烯的方法，包括：

使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與含異氰酸酯化合物反應，以形成聚異氰酸酯預聚物，其中所述含異氰酸酯化合物之異氰酸酯官能性為 2 或大於 2；以及

使所述聚異氰酸酯預聚物與含有至少一個胺基之烷氧基矽烷反應。

【第 56 項】一種製備乙醯乙酸酯封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與二乙烯酮或二乙烯酮-丙酮加合物反應。

【第 57 項】一種製備酚封端之聚菌綠烯的方法，包括使一或多種包括聚菌綠烯多元醇之多元醇與酚及含酚化合物中之至少一者在酸活化之黏土催化劑存在下反應。