



(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 I500694 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21) 申請案號：100106362 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08L71/08 (2006.01) C08L77/00 (2006.01)  
 B29C47/38 (2006.01)

(30) 優先權：2010/03/01 美國 61/309,076

(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：馬凱 尤米特 G MAKAL, UMIT G. (TR)；史登梅茲 布萊斯 W STEINMETZ,  
 BRYCE W. (US)；戴 羅傑 W DAY, ROGER W. (US)；高非那 CAO, FEINA (CN)

(74) 代理人：何金塗；王彥評

(56) 參考文獻：  
 US 4540516

審查人員：陳文正

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 36 頁

## (54) 名稱

可熔融加工之共聚醚醯胺彈性體及其製法

MELT PROCESSABLE COPOLYETHERAMIDE ELASTOMERS AND PROCESS OF PREPARING THE SAME

## (57) 摘要

本發明係關於一種可熔融加工之共聚醚醯胺，其係使(a)一或多種衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單體之聚醯胺硬嵌段的鏈段，及(b)一或多種衍生自聚醚二醇之聚醚軟嵌段的鏈段予以反應而製得。本發明還提供製造該共聚醚醯胺之方法，包括以連續擠壓機生產的方法。

The present invention relates to a melt processable copolyetheramide made by reacting (a) one or more segments of polyamide hard blocks derived from a lactam-terminated diisocyanate and a lactam monomer, and (b) one or more segments of polyether soft blocks derived from a polyether diol. The invention further provides for methods of making said copolyetheramide, including a continuous extruder method of production.

# 發明專利說明書

## 公告本

(本說明書格式、順序、請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：(00)06362

※申請日期：(00.12.25)

※IPC分類：

C08C 1/08 (2006.01)

B29C 71/00 (2006.01)

B29C 49/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

可熔融加工之共聚醯醯胺彈性體及其製法

MELT PROCESSABLE COPOLYETHERAMIDE ELASTOMERS AND  
PROCESS OF PREPARING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種可熔融加工之共聚醯醯胺，其係使  
(a)一或多種衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單體之  
聚醯胺硬嵌段的鏈段，及(b)一或多種衍生自聚醚二醇之聚  
醚軟嵌段的鏈段予以反應而製得。本發明還提供製造該共  
聚醯醯胺之方法，包括以連續擠壓機生產的方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a melt processable copolyetheramide made by reacting (a) one or more segments of polyamide hard blocks derived from a lactam-terminated diisocyanate and a lactam monomer, and (b) one or more segments of polyether soft blocks derived from a polyether diol. The invention further provides for methods of making said copolyetheramide, including a continuous extruder method of production.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

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。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可熔融加工之共聚醚醯胺彈性體，更明確來說，是可以連續方式製備之共聚醚醯胺彈性體，包括可在反應性擠壓機和/或類似設備中製備的彈性體。

### 【先前技術】

熱塑性聚醯胺彈性體，通常被稱為 PEBA，其係高性能及高成本的材料。PEBA 材料具有優異的回彈性及反彈性質以及良好的遲滯性及耐化學性。PEBA 材料還具有良好的低溫衝擊性質。然而，PEBA 材料也是高成本的材料，因為用來製備 PEBA 的原料成本高，並且製造 PEBA 的是批式和半連續式的方法。迄今，製造傳統的 PEBA 材料需要高的滯留和/或反應時間，這會使得 PEBA 的連續加工處理變的不切實際。

需要有一種 PEBA 材料或是類 PEBA 材料，其能夠提供相當的和/或改善的性質及特性，但是整體的成本更低。可以連續和/或在內混式裝置中生產(例如經由反應性擠壓)的 PEBA 材料與經由批式和半連續式方法所製造的傳統 PEBA 相比，其可以明顯降低生產成本。需要有一種能夠連續加工的 PEBA 材料或是類 PEBA 材料，以及需要其連續方法。

### 【發明內容】

#### 發明總結

本發明提供了一種可熔融加工之共聚醚醯胺彈性體，其包含：(a)一或多種衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單

體之聚醯胺硬嵌段的鏈段；及(b)一或多種衍生自羥基封端化合物和/或其衍生物之聚醚軟嵌段的鏈段。用於製備彈性體之內醯胺封端二異氰酸酯含有少於 5 重量%的殘留內醯胺單體。本文中所用的內醯胺封端二異氰酸酯乙詞係指二異氰酸酯與內醯胺之反應產物。在一些實施實例中，內醯胺封端二異氰酸酯係衍生自內醯胺單體及實質上沒有任何含二苯基二異氰酸酯之二異氰酸酯，其中該種含二苯基之二異氰酸酯的兩個苯環只有對位-取代。

本發明之彈性體可以藉由使(i)內醯胺封端二異氰酸酯、(ii)內醯胺單體、及(iii)羥基封端化合物和/或其衍生物，選擇性地在有觸媒存在的情況下進行聚合而得；其中聚合反應是在內混式設備中進行；並且其中在聚合反應所使用之羥基封端化合物相對於內醯胺封端二異氰酸酯的莫耳比率為 0.50 至 0.95。

本發明還提供了一種製備可熔融加工共聚醚醯胺彈性體的方法，包括步驟為：將(i)內醯胺封端二異氰酸酯、(ii)內醯胺單體、及(iii)羥基封端化合物和/或其衍生物，選擇性地在有觸媒存在的情況下予以聚合；其中聚合反應是在內混式設備中進行；其中用於製備彈性體之內醯胺封端二異氰酸酯含有少於 5 重量%的殘留內醯胺單體。

本發明也提供了以連續和/或部分連續方式來生產任何一種所述共聚醚醯胺彈性體，以及其連續和/或部分連續的方法。

本發明亦關於可由上述彈性體來製備的製造物品。此類

物品可藉由射出成型、壓縮成型和/或擠製的方式來製造。此類物品可以利用熱塑性聚合物一般所使用的程序和技術來加以製造。

#### 發明詳述

以下將藉由非限制性的說明來描述本發明的各種特色及實施實例。

#### 共聚醚醯胺

本發明提供了一種可熔融加工的共聚醚醯胺彈性體。該彈性體包括至少一種硬嵌段鏈段和至少一種軟嵌段鏈段。也可能存在多種硬嵌段鏈段及軟嵌段鏈段。在一些實施實例中，硬嵌段和軟嵌段係隨意排列。

在彈性體中，硬嵌段鏈段相對於軟嵌段鏈段的重量百分比並沒有過度的限制，並且可予以調整以獲得最終彈性體所需的物理性質。在一些實施實例中，彈性體中的硬嵌段鏈段之重量百分比為 10%至 90%，或者是 10%至 60%，或者是 20%至 40%。

聚醯胺硬嵌段可以衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單體。聚醯胺嵌段包括可能的單一醯胺嵌段。在一些實施實例中，共聚醚醯胺彈性體的硬嵌段包括聚醯胺嵌段、醯胺嵌段或其組合。其中硬嵌段是同時由醯胺嵌段和聚醯胺嵌段所組成，硬嵌段可以主要為醯胺嵌段，包括製造聚醯胺嵌段的醯胺嵌段，相對於聚合物中的所有嵌段，超過 50%、75% 或甚至於 80% 為醯胺嵌段。

軟嵌段係衍生自一或多種羥基封端化合物。適合的羥基

封端化合物包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己內酯或其組合。在一些實施實例中，羥基封端化合物為聚醚多元醇、聚酯多元醇或其組合。在一些實施實例中，羥基封端化合物具有的數目平均分子量( $M_n$ )為 200 至 10,000，或 400 或 600 至 5,000 或 2,000。在其它實施實例中，羥基封端化合物包括通式為  $\text{HO}-(\text{RO})_n-\text{H}$  的聚醚和/或聚酯二醇，其中 R 為烴基，其可在烴鏈中含有一個羰基，其中烴基含有總共 1 至 20 個碳原子，或者是 1 或 2 或 4 至 8 或 6 或 4 個碳原子，並且 n 為 1 至 70 的整數，或者是 2 或 4 至 50 或 40 或 20 個碳原子。

在一些實施實例中，彈性體含有聚醚衍生之軟嵌段。在其它實施實例中，彈性體含有聚酯衍生之軟嵌段。還有在其它實施實例中，彈性體含有醚和酯單元之混合物。在此類實施實例中，軟嵌段可以主要為聚醚嵌段，超過 70%、80% 或甚至於 90% 為聚醚嵌段。在一些實施實例中，軟嵌段為實質上不含聚酯基和/或含有少於 10%、5% 或甚至於 1% 的聚酯基。

本發明之共聚醚醯胺彈性體可具有 5 至 50 克/10 分鐘的熔融指數(和/或熔融流動指數)，其係依照 ASTM D1238(或一些相等的方法)來量測，並且是在 200 °C 及在 3800 克的重量之下量測。

#### *內醯胺封端二異氰酸酯*

如同前面所提及，本發明之共聚醚醯胺彈性體的硬嵌段可以衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單體。此種內醯胺封端二異氰酸酯可衍生自伸烷基二異氰酸酯。在一些實施

實例中，內醯胺封端二異氰酸酯係以一或多個以下所述的內醯胺單體封端。在一些實施實例中，內醯胺封端二異氰酸酯係以己內醯胺、十二內醯胺或其組合封端。爲了說明清楚，本發明之內醯胺封端二異氰酸酯本身並不是二異氰酸酯，它只是衍生自二異氰酸酯。如同文中所述，其係衍生自二異氰酸酯和兩個內醯胺單體，其中一個內醯胺單體附接於二異氰酸酯的每一個末端。舉例來說，本發明之內醯胺封端二異氰酸酯可具有以下通式： $R^1-C(O)-N(R^2)-C(O)-N(H)-R^3-N(H)-C(O)-N(R^4)-C(O)-R^5$ ，其中每一個  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及  $R^5$  爲伸烷基， $R^1$  和  $R^2$  鏈結形成一個環狀基且  $R^4$  和  $R^5$  鏈結形成一個環狀基，並且其中  $R^3$  爲伸烷基。在一些實施實例中， $R^1$  和  $R^2$  合起來含有 5 個碳原子，其形成了環狀基的直鏈部分， $R^4$  和  $R^5$  合起來含有 5 個碳原子，其形成了環狀基的直鏈部分，並且  $R^3$  含有 6 個碳原子，並且在一些實施實例中爲直鏈。

可用於製備內醯胺封端二異氰酸酯的二異氰酸酯並沒有過度的限制。在一些實施實例中，適合的二異氰酸酯包括 4,4'-亞甲雙-(苯基異氰酸酯)；六亞甲二異氰酸酯；3,3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯；間-苯二甲基二異氰酸酯；伸苯基-1,4-二異氰酸酯；萘-1,5-二異氰酸酯；二苯甲烷-3,3'-二甲氧-4,4'-二異氰酸酯；甲苯二異氰酸酯；異佛酮二異氰酸酯；1,4-環己基二異氰酸酯；癸烷-1,10-二異氰酸酯；二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯；或其組合。一或多種這些二異氰酸酯可以內醯胺單體來封端，以產生本發明之內醯胺封端二異

氰酸酯。

在一些實施實例中，本發明之內醯胺封端二異氰酸酯包括己內醯胺封端之六亞甲二異氰酸酯、己內醯胺封端之亞甲二苯基二異氰酸酯、己內醯胺封端之二環己基甲烷二異氰酸酯、己內醯胺封端之甲苯二異氰酸酯或其組合。在其它實施實例中，內醯胺封端二異氰酸酯包括己內醯胺封端之六亞甲二異氰酸酯、己內醯胺封端之二環己基甲烷二異氰酸酯、己內醯胺封端之甲苯二異氰酸酯或其組合，其中內醯胺單體包含己內醯胺、十二內醯胺或其組合，並且羥基封端化合物包含聚六亞甲醚二醇。

內醯胺封端二異氰酸酯可藉由習於本技術領域者已知的技術和方法來製備。例如，內醯胺封端二異氰酸酯可藉由二異氰酸酯(包括一或多種前述之二異氰酸酯)與內醯胺單體(包括一或多種前述之內醯胺單體)的反應來製備。反應可在攪拌的情況下於升高溫度下進行，如 85°C。反應也可以在氮氣沖洗的情況下進行。在製備內醯胺封端二異氰酸酯時，可以使用觸媒。製備內醯胺封端二異氰酸酯所使用之二異氰酸酯相對於內醯胺單體的莫耳比率並沒有過度的限制，並且一般係由所使用的二異氰酸酯和內醯胺單體來決定。在一些實施實例中，製備內醯胺封端二異氰酸酯所使用之二異氰酸酯相對於內醯胺單體的莫耳比率為 1:0.5 至 1:5 或者是 1:1.5 至 1:5。在一些實施實例中，對於每莫耳的二異氰酸酯而言，這個比率大約為 2 莫耳的己內醯胺單體，讓部分的內醯胺單體過量，以驅使反應得以完全。接著將所得之內醯胺封端二異

氰酸酯用來製備本發明之共聚醚醯胺彈性體。

在一些實施實例中，用於製備彈性體之內醯胺封端二異氰酸酯含有少於 5 重量%的殘留內醯胺單體。4,4'-亞甲二苯基二異氰酸酯(MDI)是一種適合用於本發明之二異氰酸酯，然而，在一些實施實例中，MDI 係與一或多種其它二異氰酸酯組合在一起使用，並且不超過所使用二異氰酸酯之加總數量的 50 重量%、25 重量%或甚至於 10 重量%。

還有在其它實施實例中，內醯胺封端二異氰酸酯係衍生自內醯胺單體及實質上沒有任何含二苯基二異氰酸酯之二異氰酸酯，其中該種含二苯基之二異氰酸酯的兩個苯環只有對位-取代。在一些實施實例中，用於本發明之二異氰酸酯包括具有一個對位-取代環及一個間位和/或鄰位-取代環之二異氰酸酯。在一些實施實例中，本發明之二異氰酸酯含有 2 個或更少的對稱元素。在一些實施實例中，本發明之二異氰酸酯成分為實質上不含(至不含)二苯基二異氰酸酯，或甚至特別為 MDI。

#### *內醯胺單體*

製備本發明之內醯胺封端二異氰酸酯所使用的內醯胺單體並沒有過度的限制。在一些實施實例中，內醯胺單體為 n-烷內醯胺，其中 n 為整數並且係選自 2 至 12 的整數。特別是，n-烷內醯胺為 2-乙烷內醯胺(氮雜環丙-2-酮)、3-丙烷內醯胺(丙內醯胺)、4-丁烷內醯胺(丁內醯胺或 2-吡咯啉酮)、5-戊烷內醯胺(戊內醯胺)、3-甲基戊內醯胺、6-甲基戊內醯胺、6-己烷內醯胺(己內醯胺)、7-庚烷內醯胺(庚內醯胺)、8-

辛烷內醯胺(辛內醯胺)、9-壬烷內醯胺(壬內醯胺)、10-癸烷內醯胺(癸內醯胺)、11-十一烷內醯胺或12-十二烷內醯胺(十二內醯胺)。

在一些實施實例中，內醯胺單體為己內醯胺、十二內醯胺或其組合。在一些實施實例中，內醯胺單體為己內醯胺。

在製備本發明的一些共聚醚醯胺彈性體時，有可能不會使用內醯胺單體。也就是說，本發明的一些共聚醚醯胺彈性體係衍生自內醯胺封端二異氰酸酯和聚醚二醇的聚合反應。此類彈性體是本發明所希望得到的，因此在一些實施實例中，做為單獨反應成分的內醯胺單體是一種選用的成分。

#### 羥基封端化合物

如同前面所提及，本發明之共聚醚醯胺彈性體的軟嵌段係衍生自羥基封端化合物和/或其衍生物。適合的羥基封端化合物包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己內醯胺或其組合。這種成分也可能被稱為多元醇成分。

在一些實施實例中，羥基封端化合物包括聚醚二醇。可用於本發明之聚醚二醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚(四亞甲醚)二醇、聚(三亞甲醚)二醇、兩種或以上該二醇之共聚物或其組合。在一些實施實例中，聚醚二醇包括聚(四亞甲醚)二醇。聚(四亞甲醚)二醇亦被稱為聚 THF 和/或聚四氫呋喃。

在一些實施實例中，本發明之共聚醚醯胺彈性體係衍生自(i)內醯胺封端二異氰酸酯成分，其包括己內醯胺封端之六亞甲二異氰酸酯、己內醯胺封端之亞甲二苯基二異氰酸酯、

己內醯胺封端之二環己基甲烷二異氰酸酯、己內醯胺封端之甲苯二異氰酸酯或其組合，(ii)內醯胺單體成分，其包括己內醯胺、十二內醯胺或其組合，及(iii)聚醚二醇成分，其包括聚(四亞甲醚)二醇。

在一些實施實例中，羥基封端化合物包括聚酯二醇。適合的聚酯多元醇可以衍生自至少一種二伸烷基二醇和至少一種二羧酸，或者是其酯類或酐。聚酯多元醇一般為實質上直鏈或是直鏈的聚酯，其具有的數目平均分子量( $M_n$ )為約 500 至約 10,000、約 500 至約 5000，或是約 1000 至約 3000，或者甚至於約 2000。適合的聚酯多元醇包括乙二醇己二酸酯和二乙二醇己二酸酯、丁二醇己二酸酯、聚四亞甲二醇己二酸酯、己二醇己二酸酯；以及由對酞酸酯和其衍生物(例如包括，對酞酸二甲酯或是聚對酞酸乙二酯的分解產物)與二醇和三元醇反應所產生的多元醇。這種羥基封端化合物甚至於可以是聚內酯與二醇和/或環氧化物反應。

在一些實施實例中，羥基封端化合物係實質上不含至不含聚酯、聚碳酸酯和/或聚己內醯胺。所謂的「實質上不含」係指羥基封端化合物含有所討論化合物的數量少於 10 重量%，或者是含有所討論化合物的數量少於 5 重量%、1 重量%或甚至於 0.5 重量%。在此類實施實例中，本發明彈性體含有聚醚多元醇衍生的軟嵌段，並且為實質上不含至不含衍生自聚酯、聚碳酸酯和/或聚己內醯胺的軟嵌段。

在一些實施實例中，本發明彈性體的軟鏈段也可以衍生自胺-封端化合物，如胺-封端聚醚多元醇。此類化合物被視

為上述羥基封端化合物的衍生物。在一些實施實例中，此類胺-封端化合物可用來取代或者是與前面詳述的其它羥基封端化合物組合在一起使用。在其它實施實例中，本發明彈性體的軟鏈段係實質上不含至不含衍生自這些胺-封端化合物的單元。

在一些實施實例中，羥基封端化合物包括數目平均分子量 ( $M_n$ ) 不超過 2000、1000、650 之聚四亞甲醚二醇，或者是具有的  $M_n$  為 500 至 2000、500 至 1500 或者是 650 至 1000。在一些實施實例中，羥基封端化合物包括聚四亞甲醚二醇，並且甚至於可以含有足夠的聚四亞甲醚二醇，使得這種材料構成了至少 30%、50%、80%、90% 或甚至於 95% 的羥基封端成分。在其它實施實例中，選用的多元醇成分為聚(四亞甲醚)二醇，並且可以實質上不含任何其它的多元醇。

在一些實施實例中，羥基封端化合物包括通式為  $\text{HO}-(\text{RO})_n-\text{H}$  的聚醚二醇，其中 R 為含有 1 至 20 個碳原子的烴基，並且  $n$  為 1 至 50 的整數，或者甚至於是 1 至 10。在一些實施實例中，R 含有 2 或 4 至 6 或 8 個碳原子。

#### 鏈伸長劑

在一些實施實例中，任何上述的聚合反應還可包括 (iv) 鏈伸長劑，其可包括為部分的多元醇成分，或者是以單獨的成分來處理。適合的鏈伸長劑包括二醇，並且可以是脂肪族、芳香族或其組合。在一些實施實例中，鏈伸長劑為具有 2 至約 12 個碳原子的二醇。

在一些實施實例中，二醇鏈伸長劑為具有約 2 至約 10

個碳原子的低碳脂肪族或短鏈二醇，並且包括，例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇等。在一些實施實例中，鏈伸長劑包括1,4-丁二醇。

芳香二醇也可以用來做為製造TPU的鏈伸長劑，包括苯二醇及二甲苯二醇，亦稱為茈二醇。二甲苯二醇是1,4-二(羥甲基)苯與1,2-二(羥甲基)苯之混合物。苯二醇尤其是包括對苯二酚，雙( $\beta$ -羥乙基)醚，亦稱為1,4-二(2-羥乙氧基)苯；間苯二酚，雙( $\beta$ -羥乙基)醚，亦稱為1,3-二(2-羥乙基)苯；鄰苯二酚，雙( $\beta$ -羥乙基)醚，亦稱為1,2-二(2-羥乙氧基)苯；及其組合。

可以使用兩種或以上二醇之混合物來做為鏈伸長劑。在一些實施實例中，鏈延長劑為1,4-丁二醇與1,6-己二醇之混合物。在其它實施實例中，一或多種列出的鏈伸長劑可能會被本發明排除在外。

也可以使用二胺做為鏈伸長劑，這在本技術領域已為人所熟知。在本發明的一個實施實例中，鏈伸長劑含有二胺做為共-鏈伸長劑，並與一或多種上述的鏈伸長劑組合在一起。在其它實施實例中，在製備其組成物時，本發明並未使用任何二胺。

當有這種選用的鏈伸長劑存在時，可以在任何時間將其添加至其它材料中，然而，在一些實施實例中，鏈伸長劑係於聚合方法期間，在成分(i)和(ii)結合之後添加至反應混合物中。鏈伸長劑可以在添加成分(iii)之前加入、添加成分(iii)

之後加入，或者是甚至於與成分(iii)同時一起加入或是甚至於將鏈伸長劑與成分混合後加入。

#### *額外的添加劑*

本發明之組成物還可包括額外的有用添加劑，此類添加劑可以適當的數量來使用。這些選用的額外添加劑包括遮光劑、著色劑、礦物和/或惰性填料、包括光安定劑之安定劑、潤滑劑、UV安定劑(包括UV吸收劑)、加工助劑、抗氧化劑、抗臭氧化物，以及其它需要的添加劑。有用的額外添加劑也包括奈米顆粒、奈米管、衝擊改質劑、滯焰劑、導電聚合物、消除靜電材料及其組合。

適合的遮光顏料包括二氧化鈦、氧化鋅和鈦酸鹽黃。適合的著色顏料包括碳黑、黃色氧化物、棕色氧化物、生和煨燒的富鐵黃土(siena)或棕土(umber)、氧化鉻綠、鎳顏料、鉻顏料以及其它混合金屬氧化物和有機顏料。適合的填料包括矽藻土(superfloss)黏土、氧化矽、滑石、雲母、矽灰石、硫酸鋇及碳酸鈣。如有需要，可以使用如抗氧化劑之類的安定劑，並且包括酚系抗氧化劑，還有可用的光安定劑包括有機磷酸鹽和有機錫硫醇鹽(mercaptides)。適合的潤滑劑包括金屬硬脂酸鹽、石蠟油及醯胺蠟。適合的UV吸收劑包括2-(2'-羥基酚)苯并三唑及2-羥基二苯甲酮。添加劑也可用來改善TPU聚合物的水解穩定性。每一種上述這些選用的額外添加劑可以存在於本發明之組成物中，或者排除在外。

當存在時，這些額外添加劑在本發明組成物中的含量為組成物重量的0或0.01至5或是2重量%。這些範圍可以分

開適用於組成物中所含的每一種額外添加劑，或者是適用於所有額外添加劑的總含量。

#### 本方法

本發明之共聚醚醯胺彈性體可藉由將內醯胺封端二異氰酸酯、聚醚二醇及選用的內醯胺單體予以聚合而得，其中每一種成分如前面所述。這種聚合反應可以在有含金屬觸媒存在的情況下進行，如含金屬己內醯胺觸媒。

在一些實施實例中，先將內醯胺封端二異氰酸酯與聚醚二醇聚合來進行聚合反應。接著可選擇性地將所得之中間體進一步與內醯胺單體聚合。

在其它實施實例中，先將內醯胺封端二異氰酸酯與選用的內醯胺單體聚合來進行聚合反應。接著將所得之中間體進一步與聚醚二醇聚合。

還有在其它實施實例中，同時聚合所有三種成分以進行聚合反應，但據信多步驟反應可提供最佳的結果，尤其是，將內醯胺封端二異氰酸酯與聚醚二醇反應，其係選擇性地在有觸媒存在的情況下進行；並且接著將所得之中間體進一步與內醯胺單體反應，其也是選擇性地在有含觸媒的情況下進行。尤其是，此種組成物一般會提供優異的結晶性質。

在前述任一項實施實例中，所涉及的聚合反應可以在有觸媒的情況下進行。適合的觸媒包括鹼性觸媒、路易士酸觸媒，以及習於本技術領域者已知的其它觸媒。在一些實施實例中，在聚合反應期間所使用的觸媒為鹼性觸媒和/或含金屬己內醯胺觸媒。在一些實施實例中，所使用的觸媒包括己內

醯胺鈉，亦稱為鈉己內醯胺；己內醯胺鉀，亦稱為鉀己內醯胺；己內醯胺鎂，亦稱為鎂己內醯胺；或其組合。在一些實施實例中，觸媒包括己內醯胺鈉。

當使用觸媒時，製造本發明共聚醚醯胺彈性體之方法還可進一步包括添加觸媒鈍化劑。在添加了之後，該方法可能會包括將任何殘留觸媒和/或觸媒活化劑由所得材料中去除的一或多個步驟。傳統的觸媒鈍化劑以及添加和去除此類材料之方法皆適合於本發明之材料及方法。

上述的聚合反應可以在內混式設備中進行，包括連續加工之內混式設備。實例包括反應性擠壓機及類似設備。本發明方法所使用的設備可包括批式設備、連續設備或其組合。在一些實施實例中，本發明方法為至少部分連續，並且在其它實施實例中，該方法是完全連續。為了生產上述材料，這些方法也可以包括使用一或多個擠壓機，可以串聯或並聯使用。

在一些實施實例中，本發明材料係在一或多個雙螺桿擠壓機中製備。適合的雙螺桿擠壓機包括同向旋轉雙螺桿擠壓機以及此類擠壓機的系列。

在一些實施實例中，當有內醯胺單體做為反應成分時，本發明方法還會進一步包含由所得共聚醚醯胺彈性體組成物中去除任何殘留內醯胺單體的步驟。此外，本方法可包括任何可能存在之揮發性成分的去除步驟，無論它是內醯胺單體、溶劑或是類似的暫時性成分，或者是在反應和/或後續加工期間存在於組成物中的一些其它材料。此類步驟可能會利用

薄膜蒸發、降膜蒸發、拭膜蒸發或其組合來達成去除作用。此外，任何實質上類似的加工設備和步驟可以用於該去除步驟。

如同前面所提及，本發明之共聚醚醯胺彈性體可包括一或多種功能添加劑。這些添加劑，如果有存在的話，可以在聚合反應之前、期間和/或之後添加，而形成包含共聚醚醯胺彈性體和一或多種功能添加劑之組成物。

在一些實施實例中，本發明之共聚醚醯胺彈性體可以藉由將內醯胺封端二異氰酸酯及聚醚二醇進料至第一密閉混合機中來製備。選用的鏈伸長劑可添加至第一密閉混合機中，並且甚至於可與聚醚二醇預先混合。在其它實施實例中，聚醚二醇、選用的鏈伸長劑及內醯胺封端二異氰酸酯可以在進入第一密閉混合機之前預先混合。選用的觸媒也可以添加至第一密閉混合機中。由第一密閉混合機排出的材料可以進料至第二密閉混合機中。當內醯胺單體做為單獨的反應成分時，可以添加至第二密閉混合機中。此外，選用的觸媒除了添加至第一密閉混合機之外，可以再添加至第二密閉混合機中，或者是只添加至第二密閉混合機中。在一些實施實例中，內醯胺單體可以添加至第一密閉混合機中。在此類實施實例中，內醯胺單體可以單獨添加，或者是與一或多種其它反應物預先混合後添加，包括在進入第一密閉混合機之前，將所有反應物預先混合。可以將形式為液體和/或粉末之功能添加劑添加至第一和/或第二密閉混合機中，並且在一些實施實例中，如果是擠壓機的話，第二密閉混合機通常會進一步將螺桿

往下。靠近第二密閉混合機的出口處可以施加真空，以去除揮發性成分，並且也可以包括前面所述的其它步驟。可以將第二密閉混合機排出的共聚醚醯胺彈性體通過水浴和/或通過粉碎設備，如線料切割機或是水下造粒機。第一密閉混合機可在 70 至 200、70 至 140 或 150°C 或甚至於 70 至 120°C 下操作。第二密閉混合機可在 70 至 250 或是 100 至 200°C 下操作。反應物可在周圍溫度下添加，但通常是在升高溫度下進行。第一和第二密閉混合機也可以各自由複數個密閉混合機所組成，或者在其它實施實例中，可以是一個單一大型密閉混合機的不同區段。

在一些實施實例中，本發明之共聚醚醯胺彈性體可以藉由將內醯胺封端二異氰酸酯及內醯胺單體進料至第一密閉混合機中來製備。選用的鏈伸長劑可添加至第一密閉混合機中，並且甚至於可與內醯胺單體預先混合。在其它實施實例中，內醯胺單體、選用的鏈伸長劑及內醯胺封端二異氰酸酯可以在進入第一密閉混合機之前預先混合。選用的觸媒也可以添加至第一密閉混合機中。由第一密閉混合機排出的材料可以進料至第二密閉混合機中。聚醚二醇可以添加至第二密閉混合機中。此外，選用的觸媒除了添加至第一密閉混合機之外，可以再添加至第二密閉混合機中，或者是只添加至第二密閉混合機中。在一些實施實例中，聚醚二醇可以添加至第一密閉混合機中。在此類實施實例中，聚醚二醇可以單獨添加，或者是與一或多種其它反應物預先混合後添加，包括在進入第一密閉混合機之前，將所有反應物預先混合。可以將

形式為液體和/或粉末之功能添加劑添加至第一和/或第二密閉混合機中，並且在一些實施實例中，如果是擠壓機的話，第二密閉混合機通常會進一步將螺桿往下。靠近第二密閉混合機的出口處可以施加真空，以去除揮發性成分，並且也可以包括前面所述的其它步驟。可以將第二密閉混合機排出的共聚醚醯胺彈性體通過水浴並且也通過粉碎設備，如線料切割機或是水下造粒機。第一密閉混合機可在 70 至 200、70 至 150 或甚至於 70 至 120°C 下操作。第二密閉混合機可在 70 至 250 或是 100 至 200°C 下操作。反應物可在周圍溫度下添加，但通常是在升高溫度下進行。第一和第二密閉混合機也可以各自由複數個密閉混合機所組成，或者在其它實施實例中，可以是一個單一大型密閉混合機的不同區段。

本文所述的共聚醚醯胺彈性體係藉由使 (i) 內醯胺封端二異氰酸酯、(ii) 內醯胺單體、及 (iii) 羥基封端化合物和/或其衍生物，選擇性地在有觸媒存在的情況下進行聚合反應來製備。聚合反應可以在內混式設備中進行，並且這些成分的數量可以被設定，使得聚合反應中所使用之羥基封端化合物相對於內醯胺封端二異氰酸酯的莫耳比率為 0.50 至 0.95，或 0.70 至 0.90，或 0.70 至 0.80 或者是 0.75 至 0.80，或甚至於約為 0.75。

本文中所述的共聚醚醯胺彈性體可以用於製備成型的聚合物物品。可用於特定類型物品之本文所述的共聚醚醯胺彈性體並沒有受到過度的限制。

在一些實施實例中，多元醇成分相對於內醯胺封端二異

氰酸酯的莫耳比率為 0.65:1 至 0.85:1，或甚至於是 0.70:1 至 0.80。在一些實施實例中，多元醇成分(在本文中有時會稱為羥基封端化合物)包括聚四亞甲醚二醇，例如具有分子量為 500 至 3000、或者是 600, 650, 或 750 至高達 2000, 1500, 或甚至於 1000 之聚四亞甲醚二醇。在一些實施實例中，內醯胺封端二異氰酸酯包括二異氰酸酯(例如六亞甲二異氰酸酯)與內醯胺單體(例如己內醯胺)的反應產物，其被稱為 HDI-BisCapro，或者是 HBC。在這些實施實例中的任一項，硬鏈段百分比(將用來製備共聚物之內醯胺單體的重量除以配方中所使用內醯胺單體、多元醇成分及內醯胺封端二異氰酸酯之加總重量，再乘以數字 100，就可得到其百分比的數值)可以超過 20%，超過 25%，至少 30%，至少 40%，高達 60%或甚至於 50%。在一些實施實例中，硬鏈段的百分比為約 30%，約 50%或是約 30%至約 50%。

在一些實施實例中，多元醇成分可以是兩種或以上之多元醇的摻合物。例如，多元醇成分可以是聚四亞甲醚二醇和另一種聚醚二醇的摻合物。在一些實施實例中，多元醇成分至少有 70 重量%為聚四亞甲醚二醇，或甚至於至少 75%或 80%為聚四亞甲醚二醇。前面所述多元醇成分相對於內醯胺封端二異氰酸酯的任何莫耳比率在這裡皆可適用。

已知前面所述的部分材料會在最後的配方中相互作用，因此最終配方的成分會與一開始加入的成分有所不同。例如，(清潔劑的)金屬離子可以遷移到其它分子之酸性或陰離子的位置上。因而形成的產物，包括依其擬定用途使用本發明

組成物所形成之產物，可能無法很容易的清楚描述。然而，所有有關此類的修改及反應產物皆包括在本發明的範疇內；本發明包括藉由將上述成分混合所製備之組成物。

### 【實施方式】

#### 實施例

本發明將藉由以下實施例做進一步的說明，所提出的是特別有利的實施實例。雖然這些實施例是用來說明本發明，但它們並非意圖用來設限。

#### 實施例組合 1

利用實驗室的批式方法來製備一組實施例。

#### 實施例 1-1

在兩個步驟中製備共聚醚醯胺彈性體。在第一步驟期間，在內混式設備中，將內醯胺封端二異氰酸酯(其本身是將 25.27 毫莫耳的六亞甲二異氰酸酯與 54.33 毫莫耳的己內醯胺單體進行反應而製得)與 22.62 毫莫耳的聚四亞甲醚二醇 (PTMEG 2000)在有己內醯胺鈉觸媒(0.31 毫莫耳)存在的情況下進行反應來製備軟鏈段，其中反應是在 90 至 95°C 的溫度下進行。在第二步驟中，添加內醯胺單體，使其與第一步驟的軟鏈段反應，以形成硬鏈段。第二步驟的反應溫度被提高至 150°C 並且將 209.17 毫莫耳的熔融己內醯胺添加到第一步驟的軟鏈段中，再加上額外的己內醯胺鈉觸媒(2.79 毫莫耳)。所得的材料被壓縮成型以用於分析。

#### 實施例 1-2

在兩個步驟中製備共聚醚醯胺彈性體。在第一步驟期間

，在內混式設備中，將內醯胺封端二異氰酸酯(其本身是將 23.72 毫莫耳的六亞甲二異氰酸酯與 50.29 毫莫耳的己內醯胺單體進行反應而製得)與 22.53 毫莫耳的聚四亞甲醚二醇 (PTMEG 2000)在有己內醯胺鈉觸媒(0.32 毫莫耳)存在的情況下進行反應來製備軟鏈段，其中反應是在 90 至 95°C 的溫度下進行。在第二步驟中，添加內醯胺單體，使其與第一步驟的軟鏈段反應，以形成硬鏈段。第二步驟的反應溫度被提高至 150°C 並且加入 259.04 毫莫耳的熔融己內醯胺及額外的己內醯胺鈉觸媒(3.45 毫莫耳)。所得的材料被壓縮成型以用於分析。

#### 實施例 1-3

在兩個步驟中製備共聚醚醯胺彈性體。在第一步驟期間，在內混式設備中，將內醯胺封端二異氰酸酯(其本身是將 35.44 毫莫耳的六亞甲二異氰酸酯與 76.20 毫莫耳的己內醯胺單體進行反應而製得)與 32.61 毫莫耳的聚四亞甲醚二醇 (PTMEG 2000)在有己內醯胺鈉觸媒(0.47 毫莫耳)存在的情況下進行反應來製備軟鏈段，其中反應是在 90 至 95°C 的溫度下進行。在第二步驟中，添加內醯胺單體，使其與第一步驟的軟鏈段反應，以形成硬鏈段。第二步驟的反應溫度被提高至 150°C 並且加入 233.63 毫莫耳的熔融己內醯胺及額外的己內醯胺鈉觸媒(3 毫莫耳)。所得的材料被壓縮成型以用於分析。

#### 實施例 1-4

在兩個步驟中製備共聚醚醯胺彈性體。在第一步驟期間

，在內混式設備中，將內醯胺封端二異氰酸酯(其本身是將 32.40 毫莫耳的六亞甲二異氰酸酯與 69.66 毫莫耳的己內醯胺單體進行反應而製得)與 29.81 毫莫耳的聚四亞甲醚二醇 (PTMEG 1000)在有己內醯胺鈉觸媒(0.43 毫莫耳)存在的情況下進行反應來製備軟鏈段，其中反應是在 90 至 95°C 的溫度下進行。在第二步驟中，添加內醯胺單體，使其與第一步驟的軟鏈段反應，以形成硬鏈段。第二步驟的反應溫度被提高至 150°C 並且加入 161.53 毫莫耳的熔融己內醯胺及額外的己內醯胺鈉觸媒(2.15 毫莫耳)。所得的材料被壓縮成型以用於分析。

#### 實施例 1-5

在兩個步驟中製備共聚醚醯胺彈性體。在第一步驟期間，在內混式設備中，將內醯胺封端二異氰酸酯(其本身是將 29.31 毫莫耳的六亞甲二異氰酸酯與 63.02 毫莫耳的己內醯胺單體進行反應而製得)與 26.97 毫莫耳的聚四亞甲醚二醇 (PTMEG 1000)在有己內醯胺鈉觸媒(0.39 毫莫耳)存在的情況下進行反應來製備軟鏈段，其中反應是在 90 至 95°C 的溫度下進行。在第二步驟中，添加內醯胺單體，使其與第一步驟的軟鏈段反應，以形成硬鏈段。第二步驟的反應溫度被提高至 150°C 並且加入 227.09 毫莫耳的熔融己內醯胺及額外的己內醯胺鈉觸媒(3.03 毫莫耳)。所得的材料被壓縮成型以用於分析。

#### 實施例組合 2

利用實驗室級的 Brabender(一種內混式裝置)來製備一組

實施例。每一個實施例是以由六亞甲二異氰酸酯與己內醯胺所製得之中間體反應產物開始進行製備。這種反應產物可被稱為 N,N'-(己烷-1,6-二基)雙(2-氧代氮雜環庚烷-1-羧醯胺)，並且在本文中簡稱為 HDI-BisCapro 或 HBC。在製備本組的每一個實施例時，使用的是相同的 HBC 材料。

在本組的每一個實施例中，多元醇成分為 PTMG 1000，它是分子量約為 1000 的商用聚(四氫呋喃)，並且熔融 HBC 係添加至 Brabender 室中，接著在 100°C 添加第一批觸媒。旋轉速度設定為 100 rpm。當溫度到達 140°C 時，加入熔融的己內醯胺並且注入第二批觸媒。在此方法中，兩次添加的觸媒是相同的材料—己內醯胺鈉觸媒。一旦機器中的扭力未達水準及溫度達到 170-180°C，機器就會停止並且將所得的材料移出並取樣。以示差掃描熱析法(DSC)來測定熔點( $T_m$ )，其溫度範圍為 -100°C 至 250°C，並且加熱及冷卻速率為 10°C/分鐘。玻璃轉移溫度( $T_g$ )係以動態機械分析法(DMA)來測定，其係在頻率為 1 Hz 及應變為 0.1%的扭力模態下進行。溫度範圍為 -100°C 至 250°C，其係 2°C/步驟。許多實施例皆各自被壓成模製板，以檢視組成物的相分離(PS)。評等為「無 PS」係表示模製板外觀均勻且機械強度夠(亦即，呈現出良好的彈性性質)；評等為「PS」係表示模製板呈現出相分離的徵兆，例如模製板呈現出白色外觀和/或弱的機械性質(亦即，變的非常堅硬或塑性)。評等為「稍微 PS」係代表觀察到一些微小程度的相分離。值得注意的是，所有的彈性材料皆被視為微觀相分離。這些觀察係針對巨觀相分離，其將

抑制實施例的彈性性質。此外，也提供了每一個實施例的硬鏈段重量百分比(HS%)。此項數值是將配方中所使用己內醯胺的重量除以配方中所使用己內醯胺、多元醇成分及 HBC 之加總重量，再乘以數字 100，就可得到其百分比的數值。這組實施例的配方及連同每一個實施例所得之結果皆總結於下表。

表 1 - 實施例組合 2 的配方與結果

	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F	2-G	2-H
HBC(克)	15.82	17.16	18.09	18.74	20.65	22.99	21.62	24.79
多元醇成分(克)	36.02	34.72	34.33	33.19	31.34	29.08	21.88	18.81
觸媒-1(克)	1.41	1.36	1.34	1.3	1.22	1.14	0.85	0.73
己內醯胺(克)	22.08	22.09	22.31	22.09	22.1	22.12	18.46	18.47
觸媒-2(克)	3.88	4.88	3.92	4.88	5.88	5.88	12.48	17.49
硬鏈段, HS% (%)	30	30	30	30	30	30	30	30
多元醇/HBC 比率(m/m)	0.9	0.8	0.75	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
T <sub>m</sub> (°C)	-	21; 167	22; 170	21; 166	23; 170	23; 171	22; 170	-
HS 溶解ΔH(焦耳/克)	-	8.6	11.3	9.0	9.0	11.2	13.8	-
T <sub>c</sub> (°C)	-	-15; 110	-15; 105	-15; 106	-14; 99	-14; 95	-12; 81; 117	-
HS 結晶ΔH(焦耳/克)	-	6.9	10.1	8.7	3.4	2.9	1.3	-
模製板的觀察結果	稍微 PS	無 PS	無 PS	無 PS	無 PS	稍微 PS	無 PS	PS

這些結果顯示，硬鏈段的結晶度是由多元醇成分相對於 HBC 的比率來決定。當使用特定的比率時，就可以達到更高的結晶度。

### 實施例組合 3

使用與前面實施例組合 2 中所描述之相同設備、程序及測試方法來製備及測試本組實施例。然而，在本實施例組合中，使用了不同的多元醇成分。這些實施例係使用 PTMG 650，它是分子量約為 650 的商用聚(四氫呋喃)，並且這些實施例包括了改變硬鏈段含量(在所得共聚物中衍生自己內醯胺的鏈段，其係與 HBC-多元醇成分進行反應的反應產物)以及改變多元醇成分相對於 HBC 比率之實施例。這組實施例的配方及連同每一個實施例所得之結果皆總結於下表。

表 2 - 實施例組合 3 的配方與結果

	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	3-G
HBC (克)	30.51	26.78	23.14	19.60	16.13	17.45	15.24
多元醇成分(克)	38.32	33.64	29.07	24.61	20.26	18.99	21.7
觸媒-1 (克)	2.26	1.98	1.71	1.45	1.19	1.12	1.28
己內醯胺(克)	7.58	14.97	22.18	29.21	36.07	36.1	36.63
觸媒-2 (克)	1.33	2.63	3.90	5.13	6.34	6.34	5.15
硬鏈段(%)	10	20	30	40	50	50	50
多元醇/HBC 比率(m/m)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.65	0.85
T <sub>m</sub> (°C)	13; 147	13; 155	16; 177	17; 179	16; 182	18; 187	17; 188
HS 溶解 $\Delta H$ (焦耳/克)	6	8	17	17	17	22	21
T <sub>c</sub> (°C)	-50; 69	-42; 86	-26; 134	-28; 125	-22; 131	-20; 134	-22; 136
HS 結晶 $\Delta H$ (焦耳/克)	4	6	18	20	20	26	26
DMA 測得之 T <sub>g</sub> (°C)	-58	-56	-56	-62	-60	-64	-64

結果顯示，硬鏈段的結晶度係依多元醇成分相對於 HBC 的比率而定。當使用特定比率時，可以達到較高的結晶度，並且硬鏈段的含量也會影響結晶度。

## 實施例組合 4

使用與前面實施例組合 2 中所描述之相同設備、程序及測試方法來製備及測試本組實施例。然而，在本實施例組合中，使用了不同的多元醇成分。這些實施例使用了一種多元醇摻合物，其為 PTMG 1000(如前所述)與 POLY G® 55-112(它是分子量約為 1000 的商用聚醚二醇)的混合物。本組合中的實施例維持了相同的硬鏈段含量及多元醇相對於 HBC 之比率，但是將多元醇成分改變為兩種多元醇的混合。這組實施例的配方及連同每一個實施例所得之結果皆總結於下表。

表 3 - 實施例組合 4 的配方與結果

	4-A	4-B	4-C	4-D
HBC (克)	18.35	18.50	18.55	18.60
多元醇成分(克)	34.07	33.91	33.86	33.81
觸媒-1 (克)	1.36	1.37	1.37	1.38
己內醯胺(克)	22.31	22.30	22.30	22.30
觸媒-2 (克)	3.92	5.92	3.92	3.92
多元醇組成物中的 POLY G® (重量%)	70	80	90	100
硬鏈段(%)	30	30	30	30
多元醇/HBC 比率(m/m)	0.75	0.75	0.75	0.75
T <sub>m</sub> (°C)	16; 58; 167	11; 73; 160	76; 162	76; 167
HS 熔解 $\Delta H$ (焦耳/克)	11.0	4.4	5.1	7.3
T <sub>c</sub> (°C)	104	120	116	94; 129
HS 結晶 $\Delta H$ (焦耳/克)	4.6	0.7	0.6	0.8
DMA 測得之 T <sub>g</sub> (°C)	-64	-63	-61	-59

結果顯示，多元醇成分的化學特性對於所得嵌段共聚物的結晶會有影響。

#### 實施例組合 5

使用與前面實施例組合 2 中所描述的共同設備、程序及測試方法來製備及測試本組實施例。然而，在本實施例組合中，使用了不同的多元醇成分。這些實施例使用了一種多元醇摻合物，其為 PTMG 1000(如前所述)與鏈伸長劑二醇[在這些實施例中為 1,4-丁二醇(BDO)或者是 1,6-己二醇(HDO)]的混合物。本組合中的實施例維持了相同的硬鏈段含量，在一些實施例中也會使用一種特定的多元醇成分，但改變多元醇相對於 HBC 成分之比率。這組實施例的配方及連同每一個實施例所得之結果皆總結於下表。

表 4 - 實施例組合 5 的配方與結果

	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F	5-G	5-H
HBC(克)	19.48	21.54	23.35	22.16	22.16	21.27	21.27	36.83
多元醇成分(克)	32.89	30.74	28.86	30.45	30.45	31.18	31.18	14.53
觸媒-1(克)	1.44	1.6	1.73	2.09	2.09	1.34	3.34	2.73
己內醯胺(克)	22.28	22.22	22.17	22.36	22.36	22.29	22.29	21.70
觸媒-2(克)	3.91	3.9	3.89	6.93	4.43	3.92	5.92	3.81
多元醇組成物中的 BDO 重量%	1	3	5	0	0	0	0	0
多元醇組成物中的 HDO 重量%	0	0	0	5	5	5	5	50
硬鏈段(%)	30	30	30	30	30	30	30	30
多元醇/HBC 比率(m/m)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.8	0.8	0.75
T <sub>m</sub> (°C)	23; 174	22; 174	23; 172	23; 179	23; 172	22; 180	23; 172	26; 140
HS 熔解 $\Delta$ H(焦耳/克)	14	15	15	17	13	19	15	11
T <sub>c</sub> (°C)	-14; 110	-15; 114	-18; 112	-11; 128	-14; 130	-9; 126	-10; 109	-25
HS 結晶 $\Delta$ H(焦耳/克)	13	15	15	19	15	20	14	--
模製板的觀察結果	一些 PS	稍微 PS	無 PS	無 PS	無 PS	無 PS	無 PS	無 PS

結果顯示，使用鏈伸長劑二醇，如 HDO 或 BDO，可以對所得之嵌段共聚物的結晶度造成影響。

### 實施例組合 6

使用與前面實施例組合 2 中所描述的相同設備、程序及測試方法來製備及測試本組實施例，然而，在實施例 6-A 和 6-B 中，反應是在單一步驟中進行。也就是說，所有的成分係一次添加到 Brabender 中，不同於將 HBC 和多元醇成分與第一批觸媒進料反應，並且接著，在第一反應步驟之後，加入己內醯胺及第二批觸媒進料，以進行第二反應步驟。在這些實施例中，多元醇、HBC、己內醯胺和單一觸媒進料係在 140°C 的溫度下添加至 Brabender 中。轉子速度被設定為 100 rpm。一旦機器中的扭力未達水準及溫度達到 170-180°C，機器就會停止並且將所得的材料移出並取樣。實施例 6-A 係使用 PTMG 1000 做為多元醇成分，而實施例 6-B 則是使用 PEG 1450，其為一種商用的聚乙二醇，分子量約為 1450。這組實施例的配方及連同每一個實施例所得之結果皆總結於下表。

表 5 - 實施例組合 6 的配方與結果

	6-A (1-步驟 Brabender)	6-B (1-步驟 Brabender)
HBC (克)	18.09	14.88
多元醇化合物(克)	34.33 PTMG 1000	41.09 PEG 1450
己內醯胺(克)	22.31	18.56
觸媒-1 (克)	5.26	5.46
觸媒-2 (克)	0.00	0.00
硬鏈段(%)	30	25
多元醇/HBC 比率(m/m)	0.75	0.75
$T_m$ (°C)	24; 168	50; -
HS 熔解 $\Delta H$ (焦耳/克)	7.4	-
$T_c$ (°C)	-	23; -
HS 結晶 $\Delta H$ (焦耳/克)	-	-

結果顯示，這些比較實施例並無法在所得之嵌段共聚物中提供相同有利的性質，並且更根本的是，它甚至於無法成功的製造出可用的嵌段共聚物。藉由一步驟方法在 Brabender 中所製得之實施例，其於 DSC 冷卻循環期間不會呈現出任何結晶的尖峰。此外，在這些實施例中還觀察到嚴重的相分離。

前面所提及的每一份文件皆經由引用併入本文。除了在實施例中，或者是另外明顯的指出，在本敘述內容中所有用來表示材料數量、反應條件、分子量、碳原子數等之數量值

皆應被視為藉由「大約」乙詞來修飾。除非另外提及，所有的百分比數值、ppm 數值及份數數值皆是以重量為基礎。除非另外提及，本文中所稱的每一種化學品或組成物必須被理解為商用等級的材料，其可含有異構物、副產物、衍生物及一般認知會在商用等級中出現的其它材料。同時亦應了解的是，本文中所提及的數量上下限、範圍及比率限制可以獨立相加。同樣的，本發明每一種要素的範圍及數量可以和任何其它要素的範圍及數量一起使用。在本文中所使用「基本上由...構成」的表達方式係允許包含不會實質上影響所考量組成物之基本及新穎特性的物質。

在本文中所用的「實質上不含」乙詞係代表該組成物中含有少於 10 重量%、5 重量%、1 重量%、0.1 重量%或甚至於 0.01 重量%的所述材料。這個名詞也可能代表並不預期所述材料會出現，但是可能因為它在其它材料中以雜質和/或副產品的形式出現，而以小量或微量存在。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【主要元件符號說明】**

無。



## 七、申請專利範圍：

1. 一種可熔融加工之共聚醚醯胺彈性體，包含：
  - (a) 一或多個衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及選擇性至少一種羥基封端化合物的鏈段；及
  - (b) 一或多個衍生自包含己內醯胺的內醯胺單體的鏈段；其中用於製備該彈性體之該內醯胺封端二異氰酸酯含有少於 5 重量 % 的殘留內醯胺單體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該內醯胺封端二異氰酸酯包含己內醯胺封端六亞甲二異氰酸酯，其中該羥基封端化合物包含聚(四氫呋喃)(poly(tetramethylene oxide))。
3. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中用於製備該彈性體之該羥基封端化合物包含具有數目平均分子量不超過 2000 的聚四亞甲醚二醇。
4. 如申請專利範圍第 3 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該羥基封端化合物之至少 30 重量 % 為聚四亞甲醚二醇。
5. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該彈性體係使 (i) 內醯胺封端二異氰酸酯、(ii) 包含己內醯胺的內醯胺單體、及 (iii) 羥基封端化合物和 / 或其衍生物，選擇性地在有觸媒存在的情況下進行聚合而得；其中聚合反應是在內混式設備中進行；並且其中在該聚合反應所使用之該羥基封端化合物相對於該內醯胺封端二異氰酸酯的莫耳比率為 0.50 至 0.95。

6. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該彈性體係使

(A) 該內醯胺封端二異氰酸酯；以及

(B) 該羥基封端化合物，其包含聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己內酯或其組合，其中該羥基封端化合物具有 200 至 10,000 之數目平均分子量 ( $M_n$ )；

進行聚合而得；

其中聚合反應可選擇性地在有觸媒存在的情況下進行；

並且其中所得之中間體再與：

(C) 該內醯胺單體進行聚合；其係選擇性地在有含金屬己內醯胺觸媒的情況下進行。

7. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中內醯胺封端二異氰酸酯包含以己內醯胺、十二內醯胺或其組合封端之伸烷基二異氰酸酯。

8. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該內醯胺封端二異氰酸酯係衍生自：六亞甲二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯；間-苯二甲基二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯；二苯基甲烷-3,3'-二甲氧-4,4'-二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己基二異氰酸酯、癸烷-1,10-二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、亞甲基二環己基二異氰酸酯或其組合。

9. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該羥

基封端化合物包含通式為  $\text{HO}-(\text{RO})_n-\text{H}$  之聚醚二醇，其中 R 為含有 1 至 20 個碳原子的烴基，且 n 為 1 至 50 的整數。

10. 如申請專利範圍第 6 項之共聚醚醯胺彈性體，其中聚醚二醇包含聚四亞甲醚二醇，並且可選擇性地再包含聚乙二醇、聚丙二醇、聚(三亞甲醚)二醇、兩種或以上該二醇之共聚物或其組合。

11. 如申請專利範圍第 6 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該聚合反應還包括一種鏈伸長劑。

12. 如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，其中該內醯胺封端二異氰酸酯包含己內醯胺封端之六亞甲二異氰酸酯、己內醯胺封端之二環己基甲烷二異氰酸酯、己內醯胺封端之甲苯二異氰酸酯或其組合；

其中該內醯胺單體包含己內醯胺、十二內醯胺或其組合；並且

其中該烴基封端化合物包含聚四亞甲醚二醇。

13. 一種組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項之共聚醚醯胺彈性體，且還包含一或多種功能添加劑；

其中該功能添加劑包含遮光顏料、著色劑、礦物和/或惰性填料、包括光安定劑之安定劑、潤滑劑、UV 安定劑、加工助劑、抗氧化劑、抗臭氧化物、奈米顆粒、奈米管、衝擊改質劑、滯焔劑、導電聚合物、消除靜電材料及其組合。

14. 一種製備可熔融加工共聚醚醯胺彈性體之方法，包括步驟為：

1. 將 (A) 內醯胺封端二異氰酸酯、(B) 包含己內醯胺的內醯胺單體、及選擇性 (C) 羥基封端化合物，選擇性地在有觸媒存在的情況下予以聚合；

其中聚合反應是在內混式設備中進行；

其中用於製備該彈性體之該內醯胺封端二異氰酸酯含有少於 5 重量 % 的殘留內醯胺單體。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該內醯胺封端二異氰酸酯包含己內醯胺封端六亞甲二異氰酸酯，其中該羥基封端化合物包含聚(四氫呋喃)。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該內混式設備包含一或多個擠壓機；並且

其中此方法選擇性地還包含由所得之共聚醚醯胺彈性體組成物中去除任何殘留內醯胺單體的步驟。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該內混式設備包含一或多個雙螺桿擠壓機。

18. 一種聚合成形物品，其包含可熔融加工共聚醚醯胺彈性體，該彈性體包含：

(a) 一或多個衍生自內醯胺封端二異氰酸酯及選擇性至少一種羥基封端化合物的鏈段；及

(b) 一或多個衍生自包含己內醯胺的內醯胺單體的鏈段；

其中用於製備該彈性體之該內醯胺封端二異氰酸酯含有

少於 5 重量 % 的殘留內醯胺單體。

19. 如申請專利範圍第 18 項之物品，其中該內醯胺封端二異氰酸酯包含己內醯胺封端六亞甲二異氰酸酯，其中該羥基封端化合物包含聚(四氫呋喃)。