

公告本

406099

申請日期	87.12.1
案 號	87119843
類 別	C08G764

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書
新 型

406099

一、發明 名稱	中 文	製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法
	英 文	Process for preparing thermoplastic polyurethane elastomers
二、發明 人	姓 名	1. 康瓦根 Wolfgang KAUFHOLD 2. 穆德門 Friedemann MÜLLER 3. 布瓦根 Wolfgang BRAUER 4. 林里祺 Ulrich LIESENFELDER 5. 海伯特 Herbert HEIDINGSFELD 皆德國籍
	國 籍	1. 德國可林城海弗爾街8號 Haferkamp 8, 51061 Köln, Germany
	住、居所	2. 德國紐斯城史坦奈克街5號 Am Steinacker 5, 41470 Neuss, Germany 3. 德國利佛可生城艾斯登1號 Am Eselsdamm 1, 51375 Leverkusen, Germany 4. 德國格蘭城瑪麗安街41號 Mariyampolestr.41, 51469 Bergisch Gladbach, Germany 5. 德國法蘭城漢斯威克街8號 von Hasewinkelweg 8, 50226 Frechen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

紫

訂

線

406099

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期：
西元1997年 案號：19755545.4 ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權
12月13日

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

406099
五、發明說明 (1)發明背景

本發明關於製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，從此法獲得的產物和其用途。

因為熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)具有良好的彈性體性質和容易加工，故其使用非常廣泛。藉成份適當的選擇可產生範圍非常廣的機械性質。如在 Kunststoffe68(1978)819, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe35(1982)569; G. Becker, D. Braun: Kunststoff-Handbuch, 第 7 卷"聚胺基甲酸酯" Munich, Vienna, Carl Hanser Verlag 1983 回顧 TPU、其性質和應用的評論。在 Plastikverarbeiter40(1989)中回顧製造方法。

TPU 一般是從線性多元醇如聚酯多元醇或聚醚多元醇，有機異氰酸酯和短鏈、一般為官能基的醇類(鏈延長劑)所製成。他們可被批次或連續地製備。

連續壓擠方法業經公開有一段時間。在這方法中，起始物質被量入螺旋反應器中，在該處聚縮和，然後轉變成均勻的顆粒形式(US-A3642964、DE-C2302564、DE-C2549371、DE-A3230009、EP-A31142)。

壓擠方法比較上是較簡單的，但其缺點為起始物質只在反應器中並且在廣泛地發生聚合加成反應之條件下混合，其

五、發明說明(2)

意味著不均匀度，所以可能發生不想要的和不可控制的二級反應。

EP-A554718 和 EP-A554719 提出藉將起始物質送入一個噴嘴中並且在其進入壓擠器之前將其混合之經改良的壓擠方法。但是因為聚合加成反應只發生在壓擠器中，從此方法所獲得的產物也有不均匀度，特別是在如薄膜之壓擠產物中，不均匀度變得明顯。

製造方法也可從先前技術已知，其中起始物質先在無聚合加成發生的溫度下於混合區中混合，然後在反應區中彼此反應，其中該反應區具有目標反應溫度。混合和反應區最好設計成靜態混合器(DE-A2823762、EP-A747409、EP-A747408)。

發明概述

現在發現當混合程序之前，用於製造 TPU 之起始物質間的溫度差是儘可能地縮小時，可獲得具經改善均勻度和經改善熔化特性之 TPU。

發明細節描述

因此本發明提供一種連續製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，其中

五、發明說明 (3)

一種或多種有機聚異氰酸酯(A)和

一種混合物(B)，其包含 Zerewitinoff-活性氫原子，包含

B1) 相對於(A)中的異氰酸酯，1 至 85 當量%之一種或多種化合物，其平均具有至少 1.8 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其平均分子量 $\overline{M}_n$ 為 450 至 10000，

B2) 15 至 99 當量% (相對於(A)中的異氰酸酯基)之一種或多種鏈延長劑，其平均具有至少 1.8 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其分子量為 60 至 400，以及

相對於 TPU 之總量，0-20 重量%之其他輔助劑和添加劑 (C)

在最多 5 秒鐘內在反應器中均勻地預混合，其中成份(A)和 (B)進入反應器之前，其溫度差是 $<20^{\circ}\text{C}$ 。

可使用的有機聚異氰酸酯(A)包括脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、芳香族和雜環聚異氰酸酯或任何這些聚異氰酸酯的混合物 (見 HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", E20 卷 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 紐約 1987, 1587-1593 頁或 Justus Liebig's

五、發明說明(4)

Annalen der Chemie, 562, 75 至 136 頁)。

下列可能以實例方式個別提及：脂肪族二異氰酸酯如伸乙基二異氰酸酯、2,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯，環脂肪族二異氰酸酯如異佛爾酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1-甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯和 1-甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯以及異構物之相對混合物，4,4'-二異環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯和 2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯以及異構物之相對混合物，和芳香族二異氰酸酯如 2,4-甲代苯撐二異氰酸酯和 2,6-甲代苯撐二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和 2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯的混合物，經胺基甲酸酯改質之液體 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯或 2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰氧基二苯基乙烷-(1,2)和 1,5-萘二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯，最好使用 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯含量超過 96 重量%之二苯基甲烷二異氰酸酯異構物混合物，特別是 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯和 1,5-萘二異氰酸酯。所提的二異氰酸酯可分開使用或使用其彼此混合物。他們也可與高至 15 莫耳%之聚異氰酸酯一起被使用，但所加入聚異氰酸酯之最大量應只足以製造一種仍可進行熱塑性加工的產物。聚異氰酸酯的實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

是三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯和聚苯基-聚亞甲基-聚異氰酸酯。

可用於根據本發明方法之 Zerewitinoff-活性化合物(B1)是這些具有平均至少 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子和平均分子量 $\overline{M}_n$ 為 450 至 10000。

除了含有胺基、硫基或羧基之化合物之外，在此所涵蓋的化合物是具特別是 2 至 3，較佳係 2 個羥基的化合物，特別是這些平均分子量 $\overline{M}_n$ 為 450 至 6000，特別是平均分子量 $\overline{M}_n$ 為 600 至 4500 之含羥基的聚酯、聚醚、聚碳酸酯和聚酯醯胺。

適合的聚醚二醇可藉一種或多種烯基上有 2 至 4 個碳原子氧化烯與包含兩個鍵結的活性氫原子之起動分子反應所製成。下列為可能提及作為氧化烯：如環氧乙烷、1,2-氧化丙烯、表氯醇和 1,2-二丁醚和 2,3-二丁醚。最好使用環氧乙烷、氧化丙烯以及 1,2-氧化丙烯和環氧乙烷的混合物。氧化烯可分開始使用，或者一個接著一個或者以混合物形式使用。下列可能用於，例如作為起動分子：水、胺基醇如 N-烷基-二乙醇胺，例如 N-甲基-二乙醇胺和二醇類如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。視情況而定，也可使用啟動分子的混合物。適合的聚醚醇也是四氫呋喃的含羥聚合反應產物。相對於雙官能基聚醚，也可使用至 30 重

五、發明說明(6)

量%比例之三官能基聚醚，但至多為可製造仍可進行熱塑性加工之產物的量。實質上線性聚醚二醇的平均分子量 M_n 最好是 450 至 6000。他們可分開使用或使用其彼此混合物。

適合的聚醚二醇可，例如由具 2 至 12 個碳原子，較佳係 4 至 6 個碳原子的二羧酸和多羥基醇製備而成的。下列是適合，例如作為二羧酸：脂肪族二羧酸如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸，或芳香族二羧酸如酞酸、異酞酸和對苯二甲酸。二羧酸可分開使用或使用其混合物，如以琥珀酸、戊二酸和己二酸混合物形式。為了製備聚醚二醇，視情況最好使用相對二羧酸衍生物如醇基上有 1 至 4 個碳原子之羧酸的酯類、羧酸酐或羧酸氯化物以取代二羧酸。多羥基醇的實例是具 2 至 10，較佳係 2 至 6 個碳原子之甘醇如乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇、1,3-丙二醇或二丙二醇。視所需性質而定，多羥基醇可分開使用或使用其彼此混合物。也適合的是碳酸和所提二醇，特別是這些具 4 至 6 個碳原子的二醇如 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇之酯類， ω -羥基羧酸如 ω -羥基己酸的縮合產物，內酯如視情況選用經取代的 ω -己內酯的聚合產物。下列較佳係用作聚醚二醇、乙二醇-聚己二酸酯、1,4-丁二醇-聚己二酸酯、乙二醇-1,4-丁二醇-聚己二酸酯、1,6-己二醇-新戊二醇-聚己二酸酯、1,6-己二醇-1,4-丁二醇-聚己二酸酯和聚己內酯。聚醚二醇的平均分子量 M_n 最好是 450 至 6000 和可分開使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

像

五、發明說明(7)

用或使用其彼此混合物形式。

Zerewitinoff-活性化合物(B)也被稱為鏈延長劑和具有平均 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子並且分子量為 60 至 400。除了含胺基、硫基或羧基的化合物之外，了解其包括這些含二至三，較佳係兩個羥基之化合物。

最好使用具 2 至 14 個碳原子的二醇作為鏈延長劑，如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇和二丙二醇。但也適合的是對苯二甲酸與具 2 至 4 個碳原子之甘醇的二酯類如對苯二甲酸-雙-乙二醇或對苯二甲酸-雙-1,4-丁二醇、氫醌的羥機伸烷基醚如 1,4-二-(β -羥基乙基)-氫醌，乙氧基化雙酚類如 1,4-二-(β -羥基乙基)-雙酚 A，(環)脂肪族二胺如異佛爾酮二胺、乙烯二胺、1,2-丙烯二胺、1,3-丙烯二胺、N-甲基-丙二基-1,3-二胺、N,N'-二甲基乙烯二胺和芳香族二胺如 2,4-甲代苯撐二胺、2,6-甲代苯撐二胺、3,5-二乙基-2,4-甲代苯撐二胺或 3,5-二乙基-2,6-甲代苯撐二胺或經一級一、二、三、或四烷基取代的 4,4'-二胺基二苯基甲烷。特佳係使用乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二-(β -羥基乙基)-氫醌或 1,4-二-(β -羥基乙基)-雙酚 A 作為鏈延長劑。也可使用上述鏈延長劑的混合物。而且也可使用少量的三醇類。

相對於 TPU，與異氰酸酯相關之單官能基的化合物使用量

五、發明說明(8)

可高至 2 重量%，其也稱為鏈終止劑。適合的化合物是如單胺類如丁基和二丁基胺、辛基胺、硬脂基胺、N-甲基硬脂基胺、吡咯啉、N-六氫吡啶或環己基胺，單醇類如丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、硬脂基醇，各種戊基醇，環己醇和乙二醇單甲基酯。

若欲製備熱塑性可加工聚胺基甲酸酯彈性體，與異氰酸酯反應的物質必須經其平均官能度劑量不超過 2 的方式選擇。若使用較多官能基之化合物，必須以單官能基化合物的方式降低總官能度。

化合物(B1)和(B2)在(B)中的相對量最好經選擇使異氰酸酯在(A)的總和相對於 Zerewitinoff-活性氫原子在(B)中的總量比例為 0.9:1 至 1.2:1，較佳係 0.95:1 至 1.1:1。

相對於 TPU 的總量，根據本發明熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可能包含至高達 20 重量%之最大量之慣用輔助劑和添加劑以作為輔助劑和添加劑(C)。典型的輔助劑和添加劑是觸媒、色素、著色劑、防燃劑、抗老化和氣候作用的安定劑、塑化劑、潤滑劑和脫模劑、殺菌類和細菌的物質和填料及其混合物。

根據本發明適合的觸媒是從先前技術已知慣用的三級胺，如三乙基胺、二甲基環己基胺、N-甲基-嗎啉、N,N'-二甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

六氫吡啶、2-(二甲基胺基-乙氧基)-乙醇、二氮雜二環[2.2.2.]辛烷和類似物，以及特別是有機金屬化合物如鈦酸酯、鐵化合物或錫化合物如二醋酸錫、二辛酸錫、二月桂酸錫或脂肪族羧酸的二烷基錫鹽如二丁基錫二醋酸鹽或二丁基錫二月桂酸鹽或類似物。觸媒最好是有機金屬化合物，特別是鈦酸鹽、鐵和錫化合物。相對於 TPU 的總量，根據本發明觸媒在 TPU 的總量一般是約 0 至 5 重量%，較佳係 0 至 2 重量%。

其他添加劑的實例是潤滑劑，如脂肪酸酯、其金屬肥皂、脂肪酸醯胺、脂肪酸酯醯胺和聚矽氧化合物，抗阻斷劑，抑制劑，安定劑以保護抵抗水解、光、熱和脫色，防燃劑，著色劑，色素，無機和/或有機填料及強化劑。強化劑是特別的纖維強化劑如根據先前技術所製成的並且也可以塗層尺寸提供之無機纖維。所提輔助劑和添加劑之詳細數據可從專門文獻中獲得，例如從 J.H. Saunders 和 K.C. Frisch 的專題論文中“高聚合物”，XVI 卷，聚胺基甲酸酯，部份 1 和 2，Verlag Interscience 出版社 1962 和 1964，由 R. Gächter 和 H. Müller 所著 Taschenbuch für Kunststoff-Additive (Hanser Verlag Munich 1990)或 DE-A2901774。

成份(A)和(B)在最多 5 秒鐘內均勻地在反應器中均勻地混合。徹底混合最好以少量反-混合一起進行。在本發明文章中，均勻地徹底混合意指成份(A)和(B)以及反應產物在混合

406099

五、發明說明 (10)

物中的濃度分佈之相對標準偏差為低於 5%。在本發明文章中，少量的反-混合意指在反應器中的滯留時間相當於一系列 ≥ 10 理想攪拌槽(攪拌槽串連)。

成份(A)和(B)連續進入反應器之前，其必須各自彼此分開加熱，最好是在熱交換器中加熱至高達 60 和 220°C 之間，較佳係 90 和 190°C 之間的溫度。根據本發明，基本上成份(A)和(B)在送入反應器之前的溫度差是低於 20°C。成份流(A)和(B)間的溫度差最好是 $< 10^{\circ}\text{C}$ ，特別是 5°C。

然後將以此方法所獲得的混合物在任何形式的反應器中，較佳係在擠壓器或反應管中轉變成 TPU。

根據本發明，加聚作用最好是在一個絕緣和較佳係可加熱靜態混合器中完成。此優點為其不具有可移動的部份，在可能最短的時間內可進行均勻、徹底混合且實際上不須反-混合。根據本發明可使用的靜態混合器是描述於 Chem.-Ing. Techn.52, 第 4 期, 285-291 頁和 "Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten", VDI-Verlag, Düsseldorf 1993。

最好使用根據 DE-C2328795 之靜態混合物。靜態混合器的長對直徑的比例最好是 8:1 至 16:1, 特別是 10:1 至 14:1。在靜態混合器的滯留時間是 < 5 秒, 較佳係 < 2.5 秒。靜態混合器最好是以不鏽鋼, 特別是以 V4A 製成的。

406099

五、發明說明 (11)

在另一個較佳具體實例中，根據本發明方法是在雙軸擠壓器中完成，其中擠壓器的軸最好是以同方向旋轉。在此例中，擠壓器的第一個部份也可用於加熱異氰酸酯成份(A)。

根據本發明方法所製成的 TPU 可視情況做進一步加工如退火薄板或塊狀形式的聚合物，在撕碎機或研磨機中壓碎或顆粒化，排氣和融化磨成顆粒。聚合物最好送入連續排氣和擠壓製造系統中。此單元是如一種多螺旋機器，其若有可能提供無捏和元件或只有少數幾個捏合元件的多螺旋機。

本發明也提供利用本發明方法所獲得的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。令人驚訝的是，根據本發明方法所製成的模塑組成物具有高度均勻度和經改善的熔化特性。

根據本發明所獲得的熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體最好用於製備薄膜和容易熔化的共擠壓產物如壓層板、研光產物、熱熔黏合劑和粉末-脂膏共擠壓產物。

實例實例 1

406099

五、發明說明 (12)

將 1630 克/時的 MDI 與 2685 克/時之重量比例為 6.9:1 的聚丁二醇己二酸酯(平均分子量 $M_n=800$)和丁二醇的混合物彼此分別入靜態混合器中，其中聚丁二醇己二酸酯包含 200ppm 的二辛酸錫。MDI 與多元醇/丁二醇混合物各具有溫度 $140\pm 10^\circ\text{C}$ 。預混合成份是在具全-循環加熱(SMX 型，SulzerAG)之直徑為 6 釐米，長為 6 厘米和剪切速率是 500秒^{-1} 的靜態混合器中進行；反應是在末端具混合元件之反應管中完成。

利用此方法，可製造 TPU 超過 90 分鐘而不見靜態混合器中的壓力上升。

實例 2

此試驗是依與實例 1 相同的方式來完成，差別在於反應物流的溫度是 $160\pm 10^\circ\text{C}$ 。即使在這些條件下，可製造 TPU 超過 90 分鐘而不見靜態混合器中的壓力上升。

實例 3(對照組)

在 ZSK83 型的反應擠壓器中預設下列溫度曲線：室 1-4: 120°C ，室 5-9：無加熱，室 10-13: 120°C ，頭: 200°C 。使用與實例 1 相同之調配物，旋轉轉速為 300rpm，物料通過量為 600 公斤/時。將 MDI 量入室 1 中。MDI 在進入室 5 的入

五、發明說明 (13) 406099

口溫度為約 90°C。將溫度為 140°C 之多元醇/丁二醇混合物量入室 5 中。

實例 1 和 2 及對照實例 3 的結果列於表 1 中。再結晶的溫度是以 Perkin Elmer DSC 7 型的熱量計進行 DSC 測量所測得的。在 DSC 測量期間，在對照實例中所獲得的產物具有較高溫度之波峰最大值。

然而隨溫度從 190°C 增加至 200°C 時，根據本發明實例中所製備的 TPU 之熔化流動指數 MFI 只以 2 的倍數增加，在對照實例中，此值是以 5 的倍數增加。低溫時視熔化流動指數 MFI (200°C 的 MFI 相對於 190°C 的 MFI 之比例) 而變和根據本發明所製備的 TPU 之較高 MFI 值指出經改善的熔化特性。

表 1

	實例 1	實例 2	實例 3 (對照)
再結晶溫度 T_c [°C]	85	87	102
熔化流動指數 MFI** (190°C) [克/10 分鐘]	27	25	4.7
熔化流動指數 MFI** (200°C) [克/10 分鐘]	55	52	20.3

五、發明說明 (14)

**根據 ASTM D1238 所測得

實例 4(對照)

此試驗是依與實例 1 相同的方式來完成，但 MDI 在入口處的溫度是 60°C 和多元醇/丁二醇混合物的溫度是 140°C。約 10-15 分鐘後，靜態混合物中的壓力已增加至 >50 巴，因此必須終止此試驗。

起始成份間利用工業界慣用的高溫度差 80°C，由於混合性較差，故可見明顯的不均勻度。此因交聯反應或結晶的過早分解而導致靜態混合器中的增大作用。

實例 5

將 1194 克/時的 HDI 與 3800 克/時之重量比例為 11.5:1 的聚四氫夫喃(平均分子量 $M_n=1000$)和丁二醇的混合物分別量入靜態混合器中。HDI 和多元醇/丁二醇混合物的溫度各為 $90 \pm 10^\circ\text{C}$ 。使用具全-循環加熱(SMX 型，SulzerAG)之直徑為 6 釐米，長為 6 厘米和剪切速率是 500 秒^{-1} 的靜態混合器完成混合；反應是在末端具混合元件之反應管中完成。

實例 6(對照)

五、發明說明 (15)

此試驗是依與實例 5 相同的方式來完成，但 HDI 是在 23°C 的溫度下被送入反應器中和多元醇混合物是 80°C 的溫度下被送入。

實例 5 和對照實例 6 的結果列於表 2 中。此顯示根據本發明方法所製成的 TPU 具經改善的熔化特性。在一個對根據本發明所製成的產物所做的試驗中，各熔化流動指數 MFI 值的分散度低可列入指示高度的均勻性。

表 2

	實例 5	實例 6 (對照)
再結晶溫度 T_c [°C]	68	78
熔點 [°C]	180	190
(190°C) [克/10 分鐘]		
熔化流動指數 MFI* (190°C) [克/10 分鐘]	49.6±2	55(分散 32-60)

*根據 ASTM D1238 所測得

實例 7-10

TPU 調配物：

1.0 莫耳 聚丁烯己二酸酯， $\overline{M}_n=840$ 克/莫耳

五、發明說明 (16)

1.3 莫耳 1,4-丁烷二醇

2.3 莫耳 MDI

200ppm 二辛酸錫(相對於聚丁烯己二酸酯)

0.2 重量% Loxamide(相對於 TPU 的總量)

將各成份量入 ZSK83 型的擠壓器中，此擠壓器的操作速度為 300rpm 和物料通過量為 600 公斤/時。經由擠壓器各室溫度之設定所得的溫度曲線是列於表 3 中。在實例 7-9 中，將 MDI 量入第一室並將包含聚丁烯己二酸酯和 1,4-丁二醇的多元醇混合物量入擠壓器的第五室中。在實例 7 中，MDI 的溫度是約 60℃，在實例 8 中是約 120℃，在實例 9 中是約 130℃。在實例 10 中，將 MDI 加熱至 130℃，多元醇混合物加熱至 140℃，然後將兩種反應物流送入第一室中。每次將觸媒加至多元醇混合物中，Loxamide 與異氰酸酯摻混。

表 3：預設的螺旋箱溫度

實例	7	8	9	10
室 1	80℃	140℃	140℃	無
2	80℃	140℃	140℃	無
3	80℃	140℃	140℃	無
4	無	140℃	140℃	無

五、發明說明 (17)

5	無	無	無	無
6	無	無	無	無
7	無	無	無	無
8	無	無	無	無
9	無	無	無	無
10	無	100°C	100°C	100°C
11	無	100°C	100°C	100°C
12	150°C	120°C	120°C	100°C
13	100°C	120°C	120°C	100°C
頭	200°C	200°C	200°C	200°C

薄膜是從利用擠壓吹出模塑工廠所獲得的產物所製成的。TPU 顆粒在單螺旋 30/25D 型 Plasticorder PL 2000-6(Brabender)擠壓器中熔化(添加速度為 3 公斤/時，溫度為 185-205°C)並擠壓過一個薄膜吹出頭以獲得一種管狀薄膜。根據 DIN53504/NSI 所測的產品模數是 100%。結果列於表 4 中。

表 4

實例	溫度 多元醇混合物	溫度 MDI	薄膜性質： 斑點/結構	100% 模數
7*	150°C	50°C	許多/非常明顯	12
8*	140°C	120°C	一些/明顯	11

406099

五、發明說明(18)

9	140℃	130℃	非常少 / 非常稀少	11
10	140℃	130℃	無 / 無	11

*對照實例，不根據本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

良

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法)

連續製造經改善均勻度和經改善熔化特性之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，其中

一種或多種聚異氰酸酯(A)和

一種混合物(B)，其具 Zerewitinoff-活性氫原子，包含

B1) 相對於(A)中的異氰酸酯，1 至 85 當量%之一種或多種化合物，其平均具有至少 1.8 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其平均分子量 $\overline{M}_n$ 為 450 至 10000，

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing thermoplastic polyurethane elastomers)

Process for the continuous preparation of thermoplastic polyurethane elastomers with improved homogeneity and improved melting characteristics in which

One or more polyisocyanates(A) and

A mixture(B), with Zerewitinoff-active hydrogen atoms, consisting of

四、中文發明摘要(發明之名稱:製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法)

B2) 15 至 99 當量%(相對於(A)中的異氰酸酯基)之一種或多種鏈延長劑,其平均具有至少 1.8 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其分子量為 60 至 400, 以及

相對於 TPU 之總量, 0-20 重量%之其他輔助劑和添加劑(C)

在最多 5 秒鐘內在反應器中均勻地預混合, 其中成份(A)和(B)進入反應器之前, 其溫度差是 $<20^{\circ}\text{C}$ 。

英文發明摘要(發明之名稱: Process for preparing thermoplastic polyurethane elastomers)

B1) 1 to 85 equivalent-%, with respect to the isocyanate groups in (A), of one or more compounds with on average at least 1.8 Zerewitinoff-active hydrogen atoms and an average molecular weight $\overline{M}_n$ of 450 to 10000,

B2) 15 to 99 equivalent-% (with respect to the isocyanate

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing thermoplastic polyurethane elastomers)

groups in (A)) of one or more chain lengthening agents with an average at least 1.8 Zerewitinoff-active hydrogen atoms and a molecular weight of 60 to 400, and 0-20wt.%, with respect to the total amount of TPU, of further auxiliary agents and additives (C)

are homogeneously premixed in a reactor within a period of at most 5 seconds, wherein the difference between the

- 2-2 -

四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for preparing thermoplastic polyurethane elastomers)

temperatures of components (A) and (B) is $<20^{\circ}\text{C}$ before entering the reactor.

406099

1. 一種連續製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，其包括在混合器中至多 5 秒鐘內均勻地預混合步驟

一種或多種有機聚異氰酸酯(A)和

一種混合物(B)，其具有 Zerewitinoff-活性氫原子，包含

B1) 相對於(A)中的異氰酸酯，1 至 85 當量%之一種或多種化合物，其平均具有 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其平均分子量 M_n 為 450 至 10000，

B2) 15 至 99 當量% (相對於(A)中的異氰酸酯基)之一種或多種鏈延長劑，其平均具有 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其分子量為 60 至 400，以及

相對於 TPU 之總量，0-20 重量%之其他輔助劑和添加劑(C)，以及

其中成份(A)和(B)進入反應器之前，其溫差是 $<20^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份(A)和(B)在進入反應器之前的溫度是介於 60°C 和 220°C 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

406099

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，包括利用靜態混合器作為反應器的步驟。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於靜態混合器的長對直徑的比例範圍是從 8：1 至 16：1。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，包括利用雙螺旋擠壓器作為反應器的步驟。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，包括在擠壓器或管狀反應器中所獲得的混合物反應製成熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。
7. 一種熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法所製成的。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，其係用於製造薄膜、壓層板、研光產物、熱熔黏合劑或粉末-脂膏共擠壓產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

線

406099
五、發明說明 (1)發明背景

本發明關於製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，從此法獲得的產物和其用途。

因為熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)具有良好的彈性體性質和容易加工，故其使用非常廣泛。藉成份適當的選擇可產生範圍非常廣的機械性質。如在 Kunststoffe68(1978)819，Kautschuk，Gummi，Kunststoffe35(1982)569；G. Becker，D. Braun：Kunststoff-Handbuch，第 7 卷"聚胺基甲酸酯"，Munich，Vienna，Carl Hanser Verlag 1983 回顧 TPU、其性質和應用的評論。在 Plastikverarbeiter40(1989)中回顧製造方法。

TPU 一般是從線性多元醇如聚酯多元醇或聚醚多元醇，有機異氰酸酯和短鏈、一般為官能基的醇類(鏈延長劑)所製成。他們可被批次或連續地製備。

連續壓擠方法業經公開有一段時間。在這方法中，起始物質被量入螺旋反應器中，在該處聚縮和，然後轉變成均勻的顆粒形式(US-A3642964、DE-C2302564、DE-C2549371、DE-A3230009、EP-A31142)。

壓擠方法比較上是較簡單的，但其缺點為起始物質只在反應器中並且在廣泛地發生聚合加成反應之條件下混合，其

406099

1. 一種連續製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，其包括在混合器中至多 5 秒鐘內均勻地預混合步驟

一種或多種有機聚異氰酸酯(A)和

一種混合物(B)，其具有 Zerewitinoff-活性氫原子，包含

B1) 相對於(A)中的異氰酸酯，1 至 85 當量%之一種或多種化合物，其平均具有 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其平均分子量 M_n 為 450 至 10000，

B2) 15 至 99 當量% (相對於(A)中的異氰酸酯基)之一種或多種鏈延長劑，其平均具有 1.8 至 3.0 個 Zerewitinoff-活性氫原子和其分子量為 60 至 400，以及

相對於 TPU 之總量，0-20 重量%之其他輔助劑和添加劑(C)，以及

其中成份(A)和(B)進入反應器之前，其溫差是 $<20^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中成份(A)和(B)在進入反應器之前的溫度是介於 60°C 和 220°C 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線