



(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 I482790 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102100120

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 03 日

(51)Int. Cl. : C08G18/08 (2006.01)

C08G18/10 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J5/00 (2006.01)

A63B37/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/03 美國

61/582,658

2012/12/28 美國

13/730,215

(71)申請人：耐基創新公司 (荷蘭) NIKE INNOVATE C. V. (NL)

美國

(72)發明人：市川八州史 ICHIKAWA, YASUSHI (JP)；甘乃迪三世 湯瑪斯 J KENNEDY, III,

THOMAS J. (US)；周建新 CHOU, CHIEN HSIN (TW)；廖慧凱 LIAO, HUI KAI

(TW)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 201200533A1

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：5 共 46 頁

(54)名稱

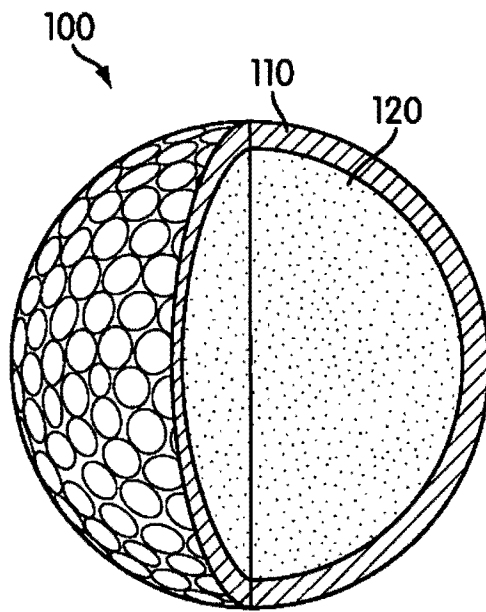
用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法以及由該前驅物製得之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體

METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR

(57)摘要

一種用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法。該前驅物可是交聯的。

A method for making over-indexed thermoplastic polyurethane elastomer precursor. The precursor may be cross-linked.

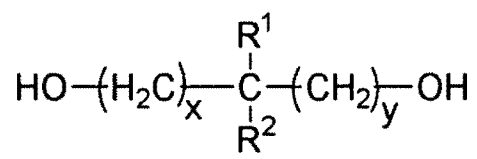


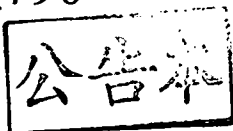
100 . . . 高爾夫球

110 . . . 覆蓋層

120 . . . 球心

圖 1





發明摘要

※ 申請案號：102100120

※ 申請日：102.1.3

※ IPC 分類：

C08G 18/08 (2006.01)
18/10 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

5/00 (2006.01)

A63B 37/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法以及由該前驅物製得之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體/METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR

【中文】

一種用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法。該前驅物可是交聯的。

【英文】

A method for making over-indexed thermoplastic polyurethane elastomer precursor. The precursor may be cross-linked.

【代表圖】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

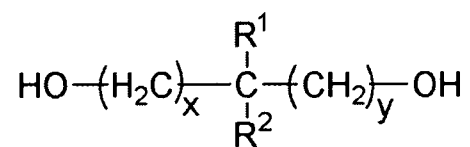
【本代表圖之符號簡單說明】：

100...高爾夫球

110...覆蓋層

120...球心

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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)

用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法以及由該前驅物製得之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體

METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED

THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER

PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE

ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR

【技術領域】

本申請案依據35 U.S.C. §119(e)主張名稱爲“用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法以及由該前驅物製得之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體(METHOD FOR MAKING OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER PRECURSOR AND THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER MADE FROM THE PRECURSOR)”且在2012年1月3日申請之美國暫時專利申請案第61/582,658號的優先權，且該申請案在此加入作爲參考。

發明背景

1.發明領域

[0001]本發明係有關於一種用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法。本發明亦有關於由該前驅物製得之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

【先前技術】

2. 相關技術之說明

[0002] 聚胺基甲酸酯係一廣泛使用在許多工業中之聚合物。聚胺基甲酸酯之一特徵係它可製成熱塑性形式或熱固性形式。熱塑性聚合物材料可以可逆地熔化，且因此可使用在各種製造技術中，例如利用這性質之壓縮模製。另一方面，熱固性聚合物材料通常藉混合兩或兩種以上組分形成以形成一無法再熔化或再加工之固化聚合物材料。當用以製造包括高爾夫球之各種物件時，每一種聚合物材料具有優點及缺點。

[0003] 因為聚胺基甲酸酯通常是一異氰酸酯部份及一羥基部份之產物，故聚胺基甲酸酯之性質及特性可藉選擇特定反應物而在一程度上調整。例如，長鏈多元醇及短多元醇經常都在相同聚胺基甲酸酯分子中使用。長鏈多元醇在該聚胺基甲酸酯中提供軟區域或段且短鏈多元醇與異氰酸酯結合而在該聚胺基甲酸酯中形成硬區域或段。但是，由在聚胺基甲酸酯之熱固性形式與熱塑性形式之間的差異可看出，反應物之種類及特性不是該聚胺基甲酸酯產物之性質與特性之唯一決定因素。

[0004] 在高爾夫球技術中，已有使用熱固性聚胺基甲酸酯彈性體作為一用以製造，例如，外覆蓋層之早期(巴拉塔)及晚期(離子聚合物)組成物之替代物的許多嘗試。離子聚合物經常被軟化以改善傳感及控制。熱固性聚胺基甲酸酯彈性體比較便宜且提供良好之打擊感及良好耐擦性。特別地，與軟化之離子聚合物樹脂混合物比較，熱固性聚胺基

甲酸酯彈性體可在耐擦性方面有改善。但是，熱固性材料需要複雜之製造程序以導入原料且接著進行一固化反應，這使該製造程序比較沒有效率。

[0005]雖然熱固性聚胺基甲酸酯可作成堅固、耐破壞之物件，但是這些物件不容易回收利用。熱塑性聚胺基甲酸酯係藉熱軟化且因此適合回收利用。熱塑性聚胺基甲酸酯經常是藉製備一前驅物製成，且通常是各種加工步驟中之多數階段中固化。但是，熱塑性聚胺基甲酸酯通常比熱固性聚胺基甲酸酯不耐用且不具耐擦性。

[0006]雖然可在連續加工步驟中由反應物(例如，異氰酸酯及羥基)產生最終產物，但是該加工通常難以成功且有效率地實施。該連續加工通常需要許多不同程序之配合且經常需要將例如一欲以該聚胺基甲酸酯覆蓋之產物之另一產物整合在該製造程序中。該配合是困難的。因此，一典型操作技術是分別製造熱塑性聚胺基甲酸酯，且接著使用這預製產物形成該物件。依此方式，加工被分段且使各段更容易管理。

[0007]當該熱塑性聚胺基甲酸酯超指數時會加入其他挑戰。超指數聚胺基甲酸酯之製造及儲存是典型的，但在該產物中之自由異氰酸酯部份會吸濕且在水存在情形下反應是習知的。因此，該儲存之熱塑性聚胺基甲酸酯之目前加工技術需要在使用前乾燥。即使如此，已發現這程序仍不合格，且得到之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體會具有較差之品質。

[0008]雖然高爾夫球技術大量使用熱塑性聚胺基甲酸酯，但是耐擦、耐用之材料在其他技術中亦是重要的。例如，例如家畜識別標籤、鞋底、行李標籤及許多種類之運動球之物件需要一耐用、堅固產物，良好肖氏D硬度，及撓曲模量。一耐擦之表面亦是有用的。

[0009]因此，由於前述原因，在所屬技術領域中需要一種解決上述先前技術之缺點的系統及方法。特別地，需要一種耐用且在使用上耐擦之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

【發明內容】

發明概要

[0010]在一方面，本發明係有關於一種用於製造一熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法。該前驅物是超指數的，即，相對羥基或與該異氰酸酯之其他反應物具有一莫耳過量之異氰酸酯部份。這些異氰酸酯部份可供在一兩步驟固化程序之第二步驟中與水反應。得到之聚胺基甲酸酯/尿素混合物是一耐用且堅固，且可耐擦之超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

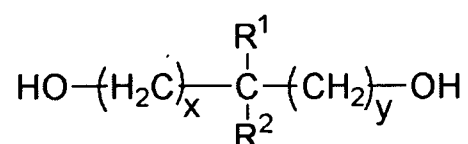
[0011]在另一方面，該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物亦是交聯的。該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有多數硬段及多數軟段，且多數選擇之交聯在該等硬段中。該等交聯係當藉一自由基起始劑催化時由該等硬段懸垂之未飽和鍵的反應產物。得到之超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體是堅固的、耐用的，且可耐擦。

[0012]本發明之另一方面係有關於一種超指數之交聯

熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅體，其係一反應產物，該反應產物係由反應：

[0013](a)對在該反應產物中之其他反應物之羥基(或氫氧基)部份至少大約1莫耳百分比的一化學計量過量之有機異氰酸酯部份與以下反應物之一混合物而形成：

[0014](b)一下列通式之未飽和二醇，具有兩一級羥基及至少一烯丙醚側基



[0015]其中R¹可為取代或未取代烷基，取代或未取代芳基，取代或未取代烷芳基，取代或未取代醚基，取代或未取代酯基，上述基之任一組合，或H中之任一者，且可在任一基之任一主鏈或側鏈中選擇地包括一未飽和鍵；R²可為取代或未取代烷基，取代或未取代芳基，取代或未取代烷芳基，取代或未取代醚基，取代或未取代酯基，上述基之任一組合中之任一適當者；且R²包括一烯丙基；且x與y是分別具有由1至10中任一數值之整數；

[0016](c)一鏈伸長劑，具有至少兩與異氰酸酯之反應位置且具有一小於大約450之分子量；

[0017](d)一長鏈多元醇，具有一在大約500與大約4,000之間的分子量；及

[0018](e)一足量之自由基起始劑，以便可產生多數自由基，且該等自由基藉自由基起始作用在該等硬段中導入

多數交聯結構。

[0019]該前驅物組成物具有一雙固化現象。該前驅物組成物之製造提供一部份固化，且接著該組成物被濕氣固化以形成一聚胺基甲酸酯/尿素混合組成物，該聚胺基甲酸酯/尿素混合組成物是在此揭露之超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

[0020]本發明之另一方面係有關於一種製造該超指數之選擇交聯之TPU彈性體之方法。依據該方法之一實施例，該等成分係在一混合裝置，特別是一擠壓機中混合，且接著可進行反應。該等自由基起始劑(用於交聯)可包括在該擠壓機中或在任一後續加工步驟中。該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物被擠壓，接著冷卻、乾燥，且以產生含有一化學計量過量之異氰酸酯部份之超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體產品之方式進一加工。

[0021]本發明之另一方面係有關於需要一堅固、耐用產品的物件，且該產品具有一良好肖氏D硬度及撓曲模量，且可具有一耐擦表面。該等物件(高爾夫球、行李標籤、鞋底)，或其表面可正如同利用在此揭露之製造高爾夫球之方法般地由本發明之超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物製成。

[0022]在檢視以下圖式及詳細說明後，所屬技術領域中具有通常知識者將或將會了解本發明之其他系統、方法、特徵及優點。企圖的是所有這些另外的系統、方法、特徵及優點應包括在這說明及這概要內，應在本發明之範疇

內，且應受以下申請專利範圍保護。

【圖式簡單說明】

[0023]本發明可參照以下圖式及說明更佳地了解。在圖中之組件不一定依照比例，而是著重在顯示本發明之原理。此外，在圖中，類似符號在全部不同圖中表示對應部件。

[0024]圖1顯示一具有依據本發明之多數特性之高爾夫球，且該高爾夫球具有兩件式構造；

[0025]圖2顯示一具有依據本發明之多數特性之第二高爾夫球，且該第二高爾夫球具有一內覆蓋層及一外覆蓋層；

[0026]圖3顯示一具有依據本發明之多數特性之第三高爾夫球，且該第三高爾夫球具有一內球心層及一外球心層；及

[0027]圖4顯示一具有依據本發明之多數特性之第四高爾夫球，且該第四高爾夫球具有一內球心層、一外球心層、一內覆蓋層、及一外覆蓋層。

[0028]圖5顯示一用於製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之典型示意流程圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0029]除非另外聲明，在此使用之壓縮變形、硬度、COR、撓曲模量、及菲卡(Vicat)軟化點係如下地測量：

A.壓縮變形量：該壓縮變形量在此表示球，或其任一部份在一力作用下之變形量；詳而言之，當該力由10kg增

加至變成130kg時，在130kg之力的作用下該球或其部份之變形量減去在10kg之力的作用下該球或其部份之變形量而變成該球之壓縮變形量。

B. 硬度：高爾夫球層之硬度通常依據ASTM D-2240測量，但是在一模製球之一彎曲表面之著地面積上測量。

C. 測量COR之方法：一測試用高爾夫球係以一40m/秒之初始速度由一空氣砲發射，且一速度監測裝置設置在該砲上方一0.6至0.9公尺之距離。該高爾夫球打擊一定位在遠離該空氣砲大約1.2公尺之鋼板且回彈通過該速度監測裝置。該返回速度除以該初始速度是該COR。

D. 撓曲模量：依據ASTM D-790測量。

E. 菲卡軟化溫度：依據ASTM D-1525測量。

F. 100%模量：亦稱為M100-依據ASTM D-412測量。

[0030]大致上，本發明提供一超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物，一製造該超指數之選擇交聯前驅物之方法，及一製造該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

[0031]該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯組合物具有一雙固化現象。本發明亦提供一種由該前驅物製造製造物件，特別是高爾夫球的方法。詳而言之，在有關高爾夫球及需要一堅固、耐用或耐擦表面之其他物件之實施例中，該外覆蓋層係由該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯構成。由於該雙固化現象，一高爾夫球外覆蓋物之，或任一物件之外表面之堅固性、耐用性或耐擦性可大幅改

善。當存在時，多數交聯係形成在該等硬段中。具有這些交聯之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體具有優異耐擦性。

[0032]本發明之多數方面係有關於在一高爾夫球中使用超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯可應用於具有任何數目層或件之任一高爾夫球前驅物。依據該方法製造之一高爾夫球之構造不限於在此以細節說明之實施例。例如，依據本發明之一高爾夫球可大致採用任一構造，例如一規則或不規則構造。規則高爾夫球係符合由美國高爾夫協會(USGA)認可之高爾夫規則。2012年1月3日申請且名稱爲“超指數熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體、其製造方法及包含該彈性體之物件 (OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER, METHOD OF MAKING, AND ARTICLES COMPRISING THE ELASTOMER)”之共同申請美國專利申請案第13/342,551號(PLG檔號72-1327)及2012年1月3日申請且名稱爲“具超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體覆蓋物且打擊時具柔感的高爾夫球(GOLF BALL HAVING AN OVER-INDEXED THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER COVER AND HAVING A SOFT FEELING WHEN HIT)”之共同申請美國專利申請案第13/342,564號(PLG檔號72-1441)說明使用本發明之多數特性之高爾夫球，且該等美國專利申請案全部在此加入作爲參考。

[0033]因此，本發明在此可應用於圖1至4所示之任一種球。例如，圖1顯示一具有包含球心120及覆蓋層110之兩件

式構造的高爾夫球100。圖2顯示一具有包含球心230、內覆蓋層220及一外覆蓋層210之三件式構造的第三高爾夫球200。圖3顯示一具有包含內球心層330、一外球心層320及外覆蓋層310之三件式構造的第四高爾夫球300。圖4顯示一具有內球心層440、外球心層430、內覆蓋層420及外覆蓋層410之第四高爾夫球400。通常，各層實質包圍內層。

[0034]因此本發明包含這些高爾夫球，及具有5或5以上層之高爾夫球。但是，在此爲了方便，該揭露內容將只有關於一四件式，或四層球。

[0035]圖4顯示一依據本發明之方法製造之高爾夫球400。高爾夫球400包括一內球心層440、一實質包圍內球心層440之外球心層430、一實質包圍外球心層430之內覆蓋層420、及一實質包圍內覆蓋層420之外覆蓋層410，其中外覆蓋層410包含在此揭露之該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。

[0036]在本發明之某些實施例中，外覆蓋層410可具有一由30至45之材料肖氏D硬度(在一板上測得)及一由大約45至大約65，通常由大約50至大約60之球表面肖氏D硬度。通常，該球表面肖氏D硬度是由大約55至大約60。該外覆蓋層410可具有一小於大約1,000psi，通常小於大約800psi之撓曲模量。這些性質及特性對由在此揭露之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物製成之任一物件亦是有效的。

[0037]該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物及該超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物都可

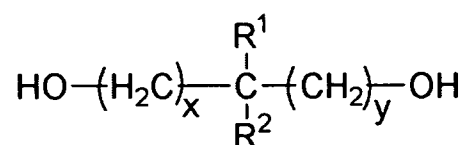
包括多數硬段及多數軟段。熱塑性聚胺基甲酸酯通常是由(1)一長鏈多元醇，(2)一比較短鏈延伸劑，(3)一二異氰酸酯構成。一旦反應，由該鏈延伸劑及二異氰酸酯構成之聚合物鏈通常它們本身透過弱(即，非共價)結合，例如透過凡得瓦(Van der Waals)力、偶極-偶極相互作用或氫鍵結對齊成半結晶結構。這些部份通常被稱為硬段，因為該半結晶結構比由該長鏈多元醇構成之非晶質部份硬。

[0038]該超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯前驅物可包括多數特別位在該硬段中之交聯。這些交聯可以是當藉一自由基起始劑催化時，位在該等硬段中未飽和鍵之反應產物。這些未飽和鍵可藉使用未飽和二醇作為鏈延伸劑而導入該等硬段中。在特定實施例中，該等交聯可由存在該等硬段中之烯丙醚側基形成。

[0039]在特定實施例中，一超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅體可由反應以下者：

[0040](a)對在該反應產物中之其他反應物之羥基(或氫氧基)部份至少大約1莫耳百分比的一化學計量過量之有機異氰酸酯部份與以下反應物之一混合物而產生：

[0041](b)一下列通式之未飽和二醇，具有兩一級羥基及至少一烯丙醚側基



[0042]其中R¹可為取代或未取代烷基，取代或未取代芳

基，取代或未取代烷芳基，取代或未取代醚基，取代或未取代酯基，上述基之任一組合，或H中之任一者，且可在任一基之任一主鏈或側鏈中選擇地包括一未飽和鍵； R^2 可為取代或未取代烷基，取代或未取代芳基，取代或未取代烷芳基，取代或未取代醚基，取代或未取代酯基，上述基之任一組合中之任一適當者；且 R^2 包括一烯丙基；且x與y是分別具有由1至10中任一數值之整數；

[0043](c)一鏈伸長劑，具有至少兩與異氰酸酯之反應位置且具有一小於大約450之分子量；

[0044](d)一長鏈多元醇，具有一在大約500與大約4,000之間的分子量；及

[0045](e)一足量之自由基起始劑，以便可產生多數自由基，且該等自由基藉自由基起始作用在該等硬段中導入多數交聯結構。

[0046]為形成該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，接著以濕氣處理在此揭露之前驅物以固化該前驅物且形成一超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。因此，一物件可依此方式完全固化。

[0047]上述化學基可如在化學技術領域中一般習知地具有它們習知之定義。詳而言之，一未取代烷基包括只包含藉單鍵連結之碳及氫的任一化學基。一取代烷基可在一側鏈部份包括除了碳及氫以外之原子，例如一鹵素基、一無機基、或其他習知官能基。在某些實施例中，一取代或未取代烷基可在該烷基鏈中包括由1至大約100碳原子。在

其他實施例中，一取代或未取代烷基可在該烷基鏈中包括由1至10碳原子。一烷基或其任一部份，或烷基取代物可以是一直鏈或有支鏈。

[0048]如在化學技術領域中進一步習知地，一芳基係定義為包括一芳香苯環之任一基。此外，除了至少一烷碳以外，一烷芳基包括至少一芳香苯環。一醚基包括與兩碳原子結合之至少一氧原子。一酯基包括至少一碳原子，且該至少一碳原子係與一第一氧原子雙鍵結且與一第二氧原子單鍵結。

[0049]在某些實施例中，例如一取代烷基或一取代芳基之取代基可以另一相同基取代。例如，一烷基可以另一烷基取代以產生一分支烷基。在其他實施例中，取代基可以一不同基取代，例如一烷基可以一醚基取代，或一醚基可以一烷基取代。化學技術領域中具有通常知識者亦可如所欲地合成這些基之適當組合。

[0050]本發明之方法，及由該方法製造之產品，包括在其他反應物中之有機異氰酸酯部份對該羥基(或氫氧基)部份之一莫耳比，且該莫耳比係至少大約1.01：1.00，通常至少大約1.06：1.00，更通常由大約1.06：1.00至大約1.18：1.00，或由大約1.10：1.00至大約1.15：1.00。本發明亦可預期該莫耳比係由大約1.01：1.00至大約1.35：1.00，通常由大約1.05：1.00至大約1.35：1.00或由大約1.06：1.00至大約1.35：1.00，且更通常由大約1.06：1.00至大約1.25：1.00，又甚至更通常由大約1.12：1.00至大約1.18：1.00。

[0051]熟習此項技術者了解這異氰酸酯部份對羥基部份之莫耳比被稱為“NCO指數”或，只稱為，指數。因此，1.06：1.00之莫耳比將以一1.06之指數表示。在此互換地使用該用語“指數”及“莫耳比”。

[0052]另外之交聯劑亦可加入在此揭露之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。這些試劑具有至少2官能基。藉自由基或其他聚合，各該未飽和官能基與在不同聚胺基甲酸酯分子之未飽和二醇中之未飽和部份反應以交聯該等分子。

[0053]在了解一特定反應物之任一特定實施例可與另一反應物之任一其他特定實施例依據上述通式混合及匹配之情形下，將進一步詳細說明各上述反應物。此外，任一反應物通常可與相同種類之其他反應物組合使用，使得除非另外聲明，可假定在此之任一名單均包括其混合物。

[0054]該有機異氰酸酯可包括習知芳族、脂族及環脂族之雙或聚異氰酸酯。適當異氰酸酯之例子包括2,2',2,4'-(且特別是)4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，及其同分異構混合物；聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯(聚MDI，PMDI)；2,4-與2,6-甲苯二異氰酸酯，及其同分異構混合物，例如2,4-與2,6-同分異構(TDI)之80：20混合物；飽和異佛酮二異氰酸酯；1,4-二異氰酸丁烷；1,5-二異氰酸戊烷；1,6-二異氰酸己烷；1,4-環己烷二異氰酸酯；PMDI之環脂類似物等。

[0055]適當鏈延伸劑可包括一般二醇，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-

丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二羥乙氧氫醌、1,4-環-己烷二甲醇、1,4-二羥環己烷等。微量交聯劑，例如甘油、三羥甲基丙烷、二羥乙基胺及三羥乙基胺可與該等二醇鏈延伸劑一起使用。

[0056]熟習此項技術者了解異氰酸酯與羥基部份之反應產物是胺基甲酸酯。但是，異氰酸酯亦可與胺反應，且反應產物形成一尿素。因此，除了一般二醇鏈延伸劑以外，亦可使用二胺及胺乙醇製造超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。適當二胺之例子包括脂族、環脂族或芳族二胺。特別地，一二胺鏈延伸劑可為乙烯二胺、六亞甲基二胺、1,4-環伸己基二胺、對苯胺、甲苯二胺二胺二苯甲烷、苯二胺或胍之同分異構物。亦可使用芳族胺，例如MOCA(4,4'-亞甲基-雙-o-氯苯胺)、M-CDEA(4,4'-亞甲基雙(3-氯-2,6-二乙基-苯胺))。可產生尿素與胺基甲酸酯結構之適當胺醇包括乙醇胺、N-環己異丙醇胺等。亦可使用各種鏈延伸劑之混合物形成該交聯熱塑性聚胺基甲酸酯。

[0057]該長鏈多元醇(“多元醇”)通常可為一聚酯多元醇或一聚醚多元醇。因此，該超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯可為一般型聚胺基甲酸酯：一以聚醚為主之聚胺基甲酸酯彈性體前驅物或一以聚酯為主之聚胺基甲酸酯彈性體前驅物，或其混合物。

[0058]該長鏈多元醇可為一多羥基化合物，且該多羥基化合物具有一在500與4,000之間之分子量。適當長鏈多元醇通常可包括線性聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚內酯(例如，

ϵ -己內酯)、及其混合物。除了具有羥末端基之多元醇以外，該多元醇可包括羧、胺或巰末端基。

[0059] 聚酯多元醇係藉二羧酸及二醇或其可酯化衍生物之反應產生。適當二羧酸之例子包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、及對苯二甲酸。適當二醇之例子包括乙二醇、二乙二醇、1,2-及1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油及三羥甲基丙烷、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、伸丁二醇、1,4-環己烷-二甲醇等。該二羧酸及二醇都可單獨或在混合物中使用以在實際應用中製造特定聚酯。

[0060] 聚醚多元醇係藉開環加成聚合一環氧烷與一多元醇之一起始劑製備。適當聚醚多元醇之例子係聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚四氫呋喃(PTMEG)。例如聚氧丙二醇及聚氧乙二醇、聚-1,2-氧丁二醇及聚氧乙二醇、聚1,4-伸丁二醇及聚氧乙二醇之嵌段共聚物在本發明中亦是較佳的。

[0061] 聚碳酸酯多元醇係透過二醇與光氣、氯甲酸酯、二烷基碳酸酯或二芳基碳酸酯之縮合反應製造。在該交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之適當聚碳酸酯多元醇中之二醇之例子是乙二醇、二乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、及1,5-戊二醇。

[0062] 另外之二或多官能交聯劑亦可包括在該熱塑性

聚胺基甲酸酯彈性體中。一種適當化合物是二丙烯酸酯，特別是具有未飽和末端之二丙烯酸酯。一如此化合物是一市售產品之1,6-己二醇二丙烯酸酯。其他類似二丙烯酸酯亦是適合的。

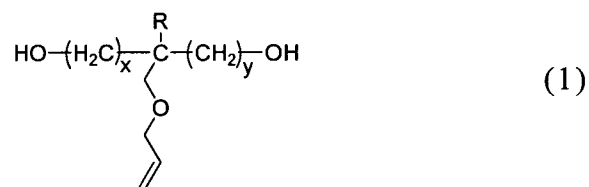
[0063]該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可包含一足量之自由基起始劑以便可在該未飽和部份藉自由基起始作用在該等硬段中導入交聯結構。該自由基起始劑可透過熱裂解或UV輻射產生自由基。當在製造程序中考慮該自由基起始劑之半衰期及其操作溫度時，起始劑對未飽和二醇之重量比可由100：0.1至100：100。在特定實施例中，起始劑對未飽和二醇之重量比可為5：100。

[0064]各種習知自由基起始劑之任一自由基起始劑可作為自由基源使用以製造具有一交聯結構之超指數之交聯聚胺基甲酸酯彈性體。適當自由基起始劑可包括過氧化物、硫及硫化物，且過氧化物可特別適用於某些實施例中。該等過氧化物可為脂族過氧化物或一芳族過氧化物，或其混合物。在某些實施例中可使用芳族過氧化物，例如過氧二乙醯、過氧化二-三級丁酯、過氧化二異丙苯、過氧化二苯甲醯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(丁基過氧)-3-己炔，2,5-雙-(丁基過氧)-2,5-二甲基-己烷、正丁基-4,4-雙(丁基過氧)戊酸酯、1,4-雙-(丁基過氧異丙基)-苯，過氧苯甲酸三級丁酯、1,1-雙-(三級丁基過氧)-3,3,5三-甲基環己烷、及二(2,4-二氯-苯甲醯)作為該自由基起始劑。熟習此項技術者了解該等自由基起始劑在不

同溫度開始作用。例如，過氧化二異丙苯在一比過氧化二苯甲醯高之溫度開始起始作用。利用在此提供之引導，熟習此項技術者將可選擇一適當起始劑。

[0065] 交聯係藉用以交聯之一未飽和二醇，即，通常是任一具有至少一未飽和鍵之二醇導入。如一般習知地，一未飽和鍵可為在兩碳原子之間的一雙鍵(如在一烯中)或一三鍵(如在一炔中)。在特定實施例中，該未飽和二醇可具有兩一級醇基。存在兩一級醇基會產生有利之反應動力學，使得該交聯熱塑性聚胺基甲酸酯可在一容易控制之“單一步驟”連續程序中形成。

[0066] 在特定實施例中，該未飽和二醇可具有兩一級醇基及至少一烯丙醚側基，以具有該通式：



其中R是具有或沒有改質官能基之烷基，且x與y是1至4之整數。在特定實施例中，x與y可都具有1、2、3或4之值。在其他實施例中，x與y可各具有在1與4之間的不同值。

[0067] 在一特定實施例中，該未飽和二醇可為三羥甲丙烷單烯丙醚(“TMPME”)。TMPME亦可稱為“三羥甲基丙烷單烯丙基醚”、“三羥甲基丙烷單烯丙醚”、或“三羥甲丙烷單烯丙基醚”。TMPME具有682-11-1之CAS編號。TMPME亦可被稱為1,3-丙二醇、2-乙基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]或稱為2-烯丙氧甲基-2-乙基-1,3-丙二醇。TMPME可由

Perstorp Specialty Chemicals AB購得。

[0068]可作為通式(1)之未飽和二醇之其他適當化合物可包括：1,3-丙二醇、2-(2-丙烯-1-基)-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；1,3-丙二醇、2-甲基-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；1,3-丙二醇、2,2-雙[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]；及1,3-丙二醇、2-[(2,3-二溴過氧)甲基]-2-[(2-丙烯-1-基氧基)甲基]。在該通式(1)之範圍內之其他化合物對一所屬技術領域中具有通常知識者是習知的，且可在本發明中使用。

[0069]超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物對該未飽和二醇之重量比通常可由大約100：0.1至大約100：25。在特定實施例中，交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物對未飽和二醇之重量比可為大約100：10。

[0070]發明人已發現至少大約6莫耳百分比之一化學計量過量之異氰酸酯部份產生一如其前驅物般地防止剪力破壞但仍為一TPU彈性體之產物。因此，在此所述之超指數之選擇交聯之TPU彈性體特別適合熱成型，例如在一物件上形成一覆蓋物或在一高爾夫球上形成一外覆蓋層。因此該外覆蓋層將防止應力破壞，且該應力破壞在該高爾夫球表面上通常本身呈現為凹凸或“髮狀紋路”。因此，高爾夫球覆蓋物及需要抗應力性之其他表面，例如家畜標籤、鞋束縛件及傢俱，亦適合以該材料製造。

[0071]在此實施例中之超指數之選擇交聯TPU彈性體前驅物之指數是至少大約1.01，通常是至少大約1.06，更通常是在大約1.06與大約1.18之間，且更通常是在大約1.10與

大約1.15之間。在另一實施例中，該指數係在大約1.01與大約1.35之間，通常是在大約1.05與大約1.35之間大約1.60與大約1.35之間，更通常是在大約1.06與大約1.25之間，且甚至更通常是在大約1.12與大約1.18之間。一大幅過量之異氰酸酯，例如，一大於大約1.35之指數，通常會浪費反應物且留下未反應之異氰酸酯(unreacted isocyanate)，且該未反應之異氰酸酯即使在第二固化步驟之後，亦是會形成腐蝕材料之不需要反應之來源。

[0072]熟習此項技術者了解由於多種原因，以往避免大量過量之異氰酸酯，例如過量大於大約百分之5。除了未反應之異氰酸酯會形成腐蝕材料之事實外，與異氰酸酯化合物接觸本身亦不利地影響某些人。此外，異氰酸酯化合物成本高且稠密，因此在未對程序有利之情形下增加產品之重量及升高成本。

[0073]選擇地，該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物可包括例如填料及/或添加劑之其他組分。這些其他組分因此出現在由該前驅物製成之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體中。填料及添加劑可依據例如強化物理性質、抗UV光性、及其他性質之各種所欲特性中任一種使用。例如，為改善抗UV光性，該超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可包括至少一光穩定劑。光穩定劑可包括受阻胺、UV穩定劑、或其混合物。

[0074]無機或有機填料亦可添加至該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物中。適當無機填料可包括矽酸鹽礦物、金屬氧化物、金屬鹽、黏土、金屬矽酸

鹽、玻璃纖維、天然纖維礦物、合成纖維礦物或其混合物。適當有機填料可包括碳黑、富勒烯及/或奈米碳管、三聚氰胺松香、纖維素纖維、聚醯胺纖維、聚丙烯腈纖維、聚胺基甲酸酯纖維、以芳族及/或脂族二羧酸酯為主之聚酯纖維、碳纖維或其混合物。該等無機及有機填料可單獨或作為其一混合物使用。該填料之總量可佔該聚胺基甲酸酯組分之重量的百分之大約0.5至大約30。

[0075] 滯焰劑亦可被用以改善該超指數交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之耐火焰性。適當滯焰劑可包括有機磷酸鹽、金屬磷酸鹽、金屬聚磷酸鹽、金屬氧化物(例如氧化鋁水合物、氧化銻、氧化砷)、金屬鹽(例如硫化鈣、可延伸石墨)、及三聚氰酸(例如三聚氰胺三聚氰酸酯)。這些滯焰劑可單獨或作為其一混合物使用，且該滯焰劑之總量可佔該聚胺基甲酸酯組分之重量的百分之大約10至大約35。

[0076] 為改善剛性及壓縮回彈，該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體可包括至少一分散劑，例如一包含未飽和鍵之單體或寡聚物。適當單體之例子包括苯乙烯、丙烯酸酯；適當寡聚物包括二及三丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、酯丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯、及胺基甲酸酯或尿素丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯。當使用一含二丙烯酸酯化合物作為一分散劑時，它亦可進入該交聯反應。

[0077] 用以形成一物件之可視部份之超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物可包括至少一白色顏料以便得到較佳之可視性。該白色顏料可選自於由二氧化

鈦、氧化鋅或其混合物構成之群組。其他顏色之顏料亦可同樣地使用，特別在用以彩色編碼該等物件之其他物件，例如運動球或家畜標籤中，以增加可視性，或增加印刷於其上之本文之易讀性。利用在此提供之引導，熟習此項技術者可發現適當之添加劑。

[0078] 在本發明之實施例中，該超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體通常可藉一單螺桿、雙螺桿、或一批式方法形成以混合及反應上述所有成分。該反應程序之產物可呈顆粒狀或研磨碎片。

[0079] 圖5顯示超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之製造。與需要形成一通常是該異氰酸酯與該長鏈二醇之反應產物的預聚合物，且接著使該預聚合物與通常是鏈延伸劑之其餘反應物反應的程序比較，這一次完成之程序較不複雜。此外，如圖5所示，在一單一程序步驟中，所有反應物(502、503)可與一螺旋擠出機(501)。如果該前驅物或該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體欲交聯，則可在該製造及固化程序中之任一步驟加入自由基起始劑。在混合適當時間後，由該擠壓機擠出具有未反應之異氰酸酯部份之超指數之選擇交聯之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物(504)。

[0080] 如果使用一單螺旋或雙螺旋程序，則在該螺旋擠壓機中之熔融反應混合物之停留時間通常可在由大約0.3至大約10分鐘之範圍內，且在某些實施例中可由大約0.4至大約4分鐘。該螺桿殼體之溫度可在大約70°C至280°C之範

圍內。利用在此提供之引導，熟習此項技術者可制定適當反應條件。

[0081]這反應程序之產物是一具有未反應之異氰酸酯部份之超指數之選擇交聯之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。在本發明之實施例中，如果在該擠壓機中包含交聯劑及自由基起始劑，則該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物將交聯。在其他實施例中，在最終反應之前，即，當該前驅物成形以形成該物件時，該交聯劑及自由基起始劑將加入該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物作為該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體形成之一部份。

[0082]該前驅物組成物易受濕氣影響，且該濕氣將藉與該異氰酸酯部份反應而開始一連鎖反應。雖然發明人不希望受理論束縛，但是吾人相信濕氣與該等自由異氰酸酯部份反應以產生胺基甲酸，且該胺基甲酸是相當不穩定的且因此分解形成一胺及二氧化碳。該胺接著與一異氰酸酯部份反應以產生尿素部份，因此形成聚胺基甲酸酯/聚尿素混合物組成物之一薄外殼。依據反應濃度，胺基甲酸酯及尿素之比例將改變。這薄外殼可減少另外異氰酸酯之反應，但該外殼不完全防止反應。

[0083]在本發明之實施例中，來自擠壓機501之擠出物504通常與水浴511混合而被冷卻且顆粒化，或磨碎。在這冷卻步驟中使用之水通常與某些過量異氰酸酯反應。發明人已發現乾燥該超指數材料及使它防水直到它被用來製造熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體為止停止消耗異氰酸酯部份且

在例如具有該組成物作為一外覆蓋層之一鞋底或一高爾夫球的所欲產品形成後，留下過量異氰酸酯供二次固化。

[0084]在本發明之實施例中，該前驅物組成物暴露於水係藉在水冷卻後藉乾燥該前驅物來限制。因此，在本發明之實施例中，在水冷卻後，在前驅物中之濕氣值減少至小於大約800ppm水。

[0085]因此，在此所述之方法之某些實施例中，緊接水冷卻後，在此前驅物之水分濃度減少至小於大約3,000ppm，通常小於大約2,000ppm，更通常小於大約1,000ppm，且甚至更通常小於大約80ppm水。這濕氣減少可以任何適當方式實施。在本發明之某些實施例中，該濕氣係藉加熱移除。

[0086]在本發明之某些實施例中，該前驅物材料可在一烘箱中乾燥及固化。在本發明之某些實施例中，這烘箱乾燥係在該第一濕氣減少後實施。在本發明之某些實施例中，該烘箱乾燥係唯一的乾燥步驟。藉以氮或任一惰性氣體排空該烘箱，該水份含量減少至小於大約800ppm，且更通常由大約300ppm至大約500ppm。在本發明之某些實施例中，在該烘箱中之溫度係在大約70°C與大約90°C之間，且通常是大約80°C。在本發明之某些實施例中，該加熱時間係在大約3小時與12小時之間，且通常是大約6小時。

[0087]發明人已發現將具有小於大約800ppm濕氣之材料封裝在例如鋁內襯袋/封裝件之防水容器中可確保該水份含量保持在大約800ppm以下，通常在大約500ppm以下，

且更通常在大約300ppm以下。特別地，維持低水濃度可確保有足夠過量異氰酸酯可供該產品之第二固化使用。

[0088]如果使用一批式方式來形成該超指數之選擇交聯之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物，則所有組件熔融且以高攪拌之攪拌器在一大約70°C至120°C之溫度混合在一起大約1至大約3分鐘。接著，該混合物以儘可能保持水份含量低之方式固化且顆粒化，或磨碎，且儲存在維持水份含量在大約800ppm以下之容器中。在本發明之某些實施例中，封裝之前驅物之水份含量小於大約800ppm。在本發明之其他實施例中，封裝之前驅物之水份含量係在大約300ppm與大約500ppm之間。

[0089]本發明之超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物可用以藉射出成型法或壓縮模製法製造例如鞋底、行李標籤或高爾夫球之物件。其他物件可以相同方式製造。射出成型法可在特定實施例中使用以達到更高之產率。通常，該自由基起始劑可在製造時在數個階段中之任一階段添加至該聚合物混合物中。例如，該自由基起始劑可在擠出該聚合物混合物，或在壓縮模製時添加。類似地，該自由基起始劑可活化以在製造之數個階段中之任一階段形成交聯。例如，該自由基起始劑可藉在一擠壓程序時加熱來活化。

[0090]通常，在本發明之實施例中，熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物與水浴511混合而被磨碎、或顆粒化以形成顆粒或微粒。通常，這些顆粒保持顆粒形狀，即，大致圓

柱形。發明人已發現包含具有一大於大約1.15之NCO指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之顆粒在冷卻時不會保持該圓柱形。相反地，因為該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物不與具有一小於大約1.15之NCO指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物一樣硬，故具有一大於大約1.15之NCO指數之顆粒可形成枕頭或其他較扁平、較輪廓分明之形狀。因此，如果被認為是必要的，則需要另外預防措施或加工步驟以形成硬顆粒。例如，如果得到之前驅物顆粒是軟的，則它們會形成不同形狀或會互相黏結。因此，例如，藉打擊在該袋或容器之一表面上或以一分離器戳刺該等小塊，機械地分離黏結之前驅物顆粒會是必要的。或者，形成一較硬熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物是適當的。利用在此提供之引導，熟習此項技術者將可適當地加工較軟顆粒。

[0091]本發明之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物組成物係進行一雙固化程序。該組成物在它與該等二醇鏈延伸劑反應時化學地固化。接著，依據下述步驟濕氣固化得到之組成物。

[0092]上述化學固化機構提供一超指數之選擇交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，且接著藉接觸該組成物與濕氣完全固化該超指數、選擇地交聯之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體。得到之完全固化組成物具有改良之耐擦性效能。不同方法可用於在該濕氣固化步驟中施加該濕氣至該組成物。例如，只藉該化學固化步驟形成之部份固化組成物可

暴露於周圍環境濕氣一足夠時間以便完全固化該材料。或者，一濕氣之噴霧可施加至該組成物使得它完全固化。在另一實施例中，將一組成物浸泡在一熱水中一至兩小時。在又一實施例中，將該組成物放在一具有相當高濕度(特別是，相對濕度為至少50%)之濕氣室中。較佳地，該濕氣室具有一70°C之溫度，一90%之相對濕度(RH)，且將該組成物放在該室中一至兩小時以便在一相當短之時間內達成該組成物之良好固化。

[0093] 例子

[0094] 五熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物係如下地製造：

表 1-熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物					
	F	G	H	I	J
PTMEG (pbw)	100	100	100	100	100
BG (pbw)	15	15	15	15	15
TMPME(相 對總組分之 重量%)	10%	10%	0	10%	10%
DCP(相對 總組分之重 量%)	0.5%	0.5%	0	0	0
MDI (pbw)	92.1	102.6	55.0	92.1	102.6
有機異氰酸 酯對氫氧基 (羥基)之莫 耳比	1.06:1.00	1.18:1.00	1.01:1.00	1.06:1.00	1.18:1.00

[0095] “PTMEG”是具有一2,000之數平均分子量之聚四氫呋喃，且可由 Invista 購得，並且商品名為 Terathane®2000。“BG”是可由 BASF 及其他供應商購得之 1,4-丁二醇。“TMPME”是可由 Perstorp Specialty Chemicals AB 購得之三羥甲基丙烷單烯丙醚。“DCP”是可由 LaPorte Chemicals 公司購得之二異丙苯基過氧化物。“MDI”是可由 Huntsman 購得之商品名為 Suprasec®1100 之二苯基甲烷二

異酸酯。

[0096]熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物材料F、G、H、I與J係藉以所示比例混合之PTMEG、BG、TMPME、DCP及MDI而形成。詳而言之，這些材料係藉在一大約70℃之溫度開始以一高攪拌之攪拌器混合該等組分1分鐘，接著在一大約100℃之溫度進行一10小時後固化程序。將該後固化聚胺基甲酸酯彈性體研磨成小碎片。該製造程序保持低濕氣值，包括在冷卻及顆粒化，或磨碎以形成顆粒後小於大約800ppm，且在二次乾燥後小於大約300ppm。

[0097]使用表1之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物材料，與以下表2、3與4所述之材料一起，製造五種高爾夫球，如表5所示。

[0098]對各高爾夫球而言，該內球心層係由一選自表2之材料製造，該外球心層係由一選自表3之材料製造，該內覆蓋層係由一選自表4之材料製造，且該覆蓋層由一選自表1之材料製造。表列在表2、3與4中之材料的量係以重量份(pwb)或重量百分比顯示。

表 2-內球心材料		
樹脂：	A	B
HPF 2000*	78	0
HPF AD 1035*	22	100

*HPF 2000及HPF AD 1035係E. I. Dupont de Nemours and Company之離子聚合物樹脂之商品名。

表 3-外球心材料		
橡膠化合物：	C	D
TAIPOL™ BR0150*	100	100
二丙烯酸鋅	29	29
氧化鋅	9	9
硫酸鋇	11	9
過氧化物	1	1

*TAIPOL™ BR0150是由台灣合成橡膠公司(Taiwan Synthetic Rubber Corp.)製造之一橡膠的商品名。

表 4-內覆蓋材料	
樹脂：	E
Neothane 6303D*	100

*Neothane 6303D是一由Dongsung Highchem公司製造之熱塑性聚胺基甲酸酯之商品名。

[0099]大致上，該等高爾夫球係使用在高爾夫球製造技術領域中已知之習知壓縮模製及射出成型程序製造。在製成所有高爾夫球後，將所有高爾夫球保存在具有一30℃之溫度及一百分之50之相對濕度之環境中4小時。

表 5-高爾夫球測試資料					
	例子		比較例		
	1	2	3	4	5
內球心層					
材料	A	B	A	B	A
直徑(mm)	24	21	24	21	24
肖氏 D 硬度	53	46	53	46	53
壓縮變形量(mm)	3.2	4.2	3.2	4.2	3.2
COR	0.83	0.81	0.83	0.81	0.83
外球心層					
材料	C	D	C	D	C
厚度(mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
肖氏 D 硬度	59	58	59	58	59
內覆蓋層					
材料	E	E	E	E	E
厚度(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
肖氏 D 硬度	69	68	69	68	69
撓曲模量(psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
外覆蓋層					
材料	F	G	H	I	J
厚度(mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
肖氏 D 硬度	53	52	53	52	53
撓曲模量(psi)	550	530	480	490	490
球					
COR	0.785	0.775	0.785	0.775	0.785
耐擦性					
等級	2.5	1.5	4	3.5	3

[0100]一耐擦性測試係以下列方式進行：一 Nike Victory Red鍛造標準沙坑挖起桿(傾角：54°；彈跳：12°；球桿：True Temper Dynamic Gold球桿；撓性：S)係固定在一由Miyamae公司製造之擺動機器手臂且接著以大約32m/s之桿頭速度揮動。該桿面係定向成用於一平行式打擊(square hit)。該向前/向後球座位置係調整成使得該球座在向下揮桿時球桿垂直之點的後方四英吋。該球座之高度及該球桿相對於該球座之趾部-跟部位置係調整使得撞擊記號之中心在該底部上方3/4英吋且在趾部至跟部在整個面上居中。測試各球之三樣本。各球被打擊三次。

[0101]亦可使用其他方法來決定該耐擦性，例如Brad Tutmark在2010年1月21日申請之美國專利申請案第12/691,282號且名稱爲“高爾夫球磨損指標(Golf Ball Wear Indicator)”之共同讓渡共同申請案中所述之方法。

[0102]在前述耐擦性測試後，以目視觀察各高爾夫球覆蓋物且依據以下等級分級：當可看到小或無破損，只有溝槽記號或凹部時，一高爾夫球覆蓋物被分級爲“1”；當在該覆蓋物中之小切口及/或皺摺明顯時，一高爾夫球覆蓋物被分級爲“2”；當適量覆蓋材料由球表面上升起，但該覆蓋材料仍附接在該球上時，一高爾夫球覆蓋物被分級爲“3”；及最後，當覆蓋材料被移除或幾乎不附接在該高爾夫球上時，一高爾夫球覆蓋物被分級爲“4”。

[0103]藉使用一肖氏D硬度測試器在欲測量之層之球形表面上測量該球心及覆蓋層之肖氏D硬度值。

[0104]如表5所示，由包括具有在該等硬段中之多數交聯之一交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之組成物的高爾夫球例1與2提供優異之耐擦性，其中該等交聯係在藉一自由基起始劑及該有機異氰酸酯對該長鏈多元醇之一適當比例催化時位在該等硬段中之未飽和鍵之反應產物。其他三球，雖然不是同樣耐擦，但是清楚地顯示增加NCO指數可增加耐擦性。雖然球3-5沒有球1與2之耐擦性，但是該熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體具有製造需要，例如，良好肖氏D硬度及撓曲模量之其他物件所需之性質及特性。

[0105]相同熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物係與相同外球心材料而內覆蓋材料係與其他內球心材料一起使用，高爾夫球及係依據該例示方法製造，且內球心材料選自表6，外球心材料選自表3，內覆蓋材料選自表4，且外覆蓋材料選自表1。

表 6-內球心材料	
樹脂：	M
HPF 2000*	45
HPF AD 1035*	35
Masterbatch**	20

*HPF 2000及HPF AD 1035係E. I. Dupont de Nemours and Company之離子聚合物樹脂之商品名。

**Masterbatch 包含 40wt% Sruelyn®8940 及 60wt% 硫酸鋇。

表 7-高爾夫球測試資料					
	例子		比較例		
	6	7	8	9	10
內球心層					
材料	M	M	M	M	M
直徑(mm)	24	21	24	21	24
肖氏 D 硬度	53	53	53	53	53
壓縮變形量(mm)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
COR	0.799	0.799	0.799	0.799	0.799
外球心層					
材料	C	C	C	C	C
厚度(mm)	7.25	8.75	7.25	8.75	7.25
肖氏 D 硬度	59	59	59	59	59
內覆蓋層					
材料	E	E	E	E	E
厚度(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
肖氏 D 硬度	69	68	69	68	69
撓曲模量(psi)	77,000	77,000	77,000	77,000	77,000
外覆蓋層					
材料	F	G	H	I	J
厚度(mm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
肖氏 D 硬度	54	54	53	53	53
撓曲模量(psi)	520	540	480	490	490
100%模量(kg/cm ²)	120	125	105	110	110
球					
COR	0.785	0.785	0.784	0.785	0.785
耐擦性					
等級	2.0	1.5	4	3.5	3

[0106]如表7所示，由包括具有在該等硬段中之多數交聯之一超指數之交聯熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之組成物的高爾夫球提供優異之耐擦性，其中該等交聯係在藉一自由基起始劑及該有機異氰酸酯對該長鏈多元醇之一適當比例催化時位在該等硬段中之未飽和鍵之反應產物。該等高爾夫球1與2具有與高爾夫球6與7相同之耐擦性。類似地，高爾夫球3-5與8-10例示材料之耐擦性隨著NCO指數增加而增加。

[0107]雖然本發明之各種實施例已說明過了，但是該說明是用來示範，而不是限制且所屬技術領域中具有通常知識者將了解的是在本發明之範疇內可有更多實施例及實施方式。因此，除了依據附加申請專利範圍及其等效物以外，本發明不受限制。此外，可在附加申請專利範圍之範疇內進行各種修改及變化。例如，不同高爾夫球前驅物，或許具有不同層數或一不同球心組成物之高爾夫球前驅物，亦落在申請專利範圍之範疇內。

【符號說明】

100...高爾夫球	300...第三高爾夫球
110...覆蓋層	310...外覆蓋層
120...球心	320...外球心層
200...第二高爾夫球	330...內球心層
210...外覆蓋層	400...第四高爾夫球
220...內覆蓋層	410...外覆蓋層
230...球心	420...內覆蓋層

430...外球心層

440...內球心層

501...螺旋擠壓機

502,503...反應物

504...前驅物；擠出物

511...水浴

申請專利範圍

1. 一種用於製造一具有未反應之異氰酸酯(unreacted isocyanate)部份之乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之方法，該方法包含：

混合多數反應物及使該等反應物反應以形成一超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物；

在水中冷卻該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物以形成冷卻前驅物；

使該冷卻前驅物顆粒化以形成多數冷卻前驅物顆粒；

乾燥該等冷卻前驅物顆粒至一小於800ppm之水分濃度以形成乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物；及

在實質維持該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之水份含量在或低於800ppm之條件下，將該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物封裝在防水封裝件中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該乾燥更包含藉加熱部份地乾燥該等冷卻前驅物顆粒至一小於3,000ppm之水分濃度以形成多數部份乾燥前驅物顆粒，且進一步在一惰性氣體流中乾燥該等部份乾燥前驅物顆粒至一小於800ppm之水分濃度以形成乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。

第 102100120 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 1 月 14 日

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等冷卻前驅物顆粒係部份地乾燥至一小於1,000ppm之水分濃度。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該等冷卻前驅物顆粒係部份地乾燥至一小於1,000ppm之水分濃度。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一500ppm之水分含量。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一300ppm之水分含量。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一300ppm之水分含量。
8. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該部份乾燥前驅物顆粒係以惰性氣體流在一70℃與90℃之間之溫度進一步乾燥。
9. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該等部份乾燥前驅物顆粒係以惰性氣體流在一70℃與90℃之間之溫度進一步乾燥。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物包含一交聯劑。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一在1.05與1.35之間之NCO指數。

第 102100120 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 1 月 14 日

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一在 1.06 與 1.18 之間之 NCO 指數。

13. 一種用於製造超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之方法，該方法包含：

藉混合多數反應物及使該等反應物反應以形成一超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物而製造一具有未反應之異氰酸酯部份之超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物；

在水中冷卻該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物以形成冷卻前驅物；

使該冷卻前驅物顆粒化以形成多數冷卻前驅物顆粒；

乾燥該等冷卻前驅物顆粒至一小於 800ppm 之水分濃度以形成乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物；

在實質維持該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物之水份含量在或低於 800ppm 之條件下，將該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物封裝在防水封裝件中；及

由該封裝件取出該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物且藉與水接觸固化該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該乾燥更包含藉加

- 第 102100120 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 1 月 14 日
- 熱部份地乾燥該等冷卻前驅物顆粒至一小於 3,000ppm 之水分濃度以形成多數部份乾燥前驅物顆粒，且進一步在一惰性氣體流中乾燥該等部份乾燥前驅物顆粒至一小於 800ppm 之水分濃度以形成乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物。
15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該等冷卻前驅物顆粒係部份地乾燥至一小於 1,000ppm 之水分濃度。
 16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該等冷卻前驅物顆粒係部份地乾燥至一小於 800ppm 之水分濃度。
 17. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一 500ppm 之水分含量。
 18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一 300ppm 之水分含量。
 19. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一 300ppm 之水分含量。
 20. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該封裝顆粒化前驅物材料具有一 300ppm 之水分含量。
 21. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該部份乾燥前驅物顆粒係以惰性氣體流在一 70℃ 與 90℃ 之間之溫度進一步乾燥。
 22. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該等部份乾燥前驅

第 102100120 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 1 月 14 日
物顆粒係以惰性氣體流在一 70℃ 與 90℃ 之間之溫度進一步乾燥。

23. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物包含一交聯劑。
24. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一在 1.05 與 1.35 之間之 NCO 指數。
25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該乾燥超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物具有一在 1.06 與 1.18 之間之 NCO 指數。
26. 一種用於製造一包含超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體之物件之方法，該方法包含：

藉混合多數反應物及使該等反應物反應以形成一超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物而製造一具有未反應之異氰酸酯部份之超指數之熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體前驅物；

在水中冷卻前驅物且使該冷卻前驅物顆粒化以形成多數前驅物顆粒；

乾燥該等前驅物顆粒至一小於 800ppm 之水分濃度以形成多數乾燥前驅物顆粒；

加工該等乾燥前驅物顆粒以形成一物件前驅物；及

藉與水接觸固化該物件前驅物以形成該物件。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該冷卻顆粒化前驅物係乾燥至一小於 500ppm 之水分濃度。

第 102100120 號專利申請案 申請專利範圍替換本 104 年 1 月 14 日

28. 如申請專利範圍第26項之方法，更包含

在實質維持該等乾燥前驅物顆粒之水份含量在或低於800ppm之條件下，將該等乾燥前驅物顆粒封裝在防水封裝件中；及

在加工該等乾燥前驅物顆粒以形成一物件前驅物之前，由該封裝件取出該等乾燥前驅物顆粒。

29. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該封裝顆粒化前驅物材料具有一500ppm之水分含量。

30. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該等乾燥前驅物顆粒具有一在1.05與1.35之間之NCO指數。

31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該等乾燥前驅物顆粒具有一在1.06與1.18之間之NCO指數。

圖式

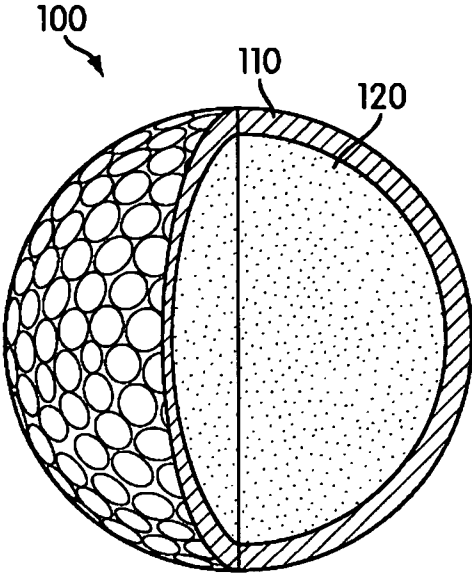


圖 1

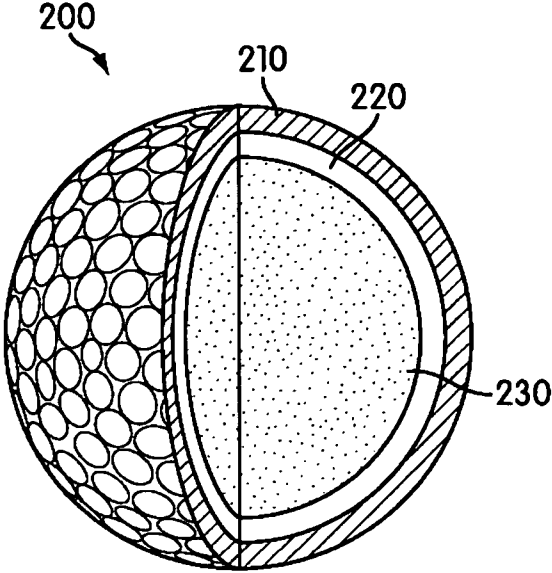


圖 2

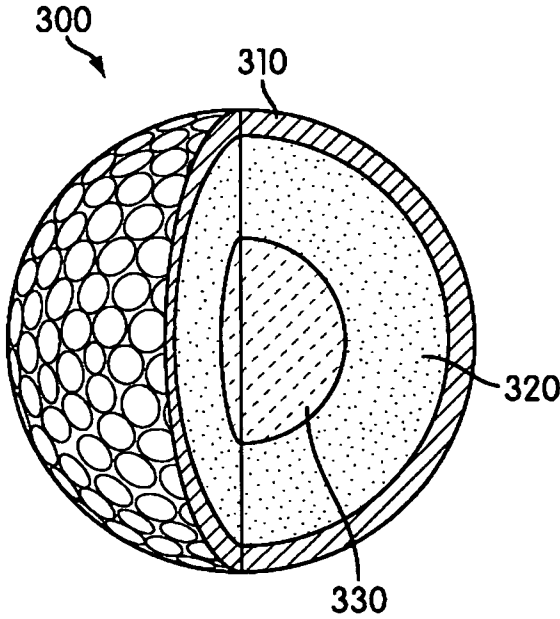


圖 3

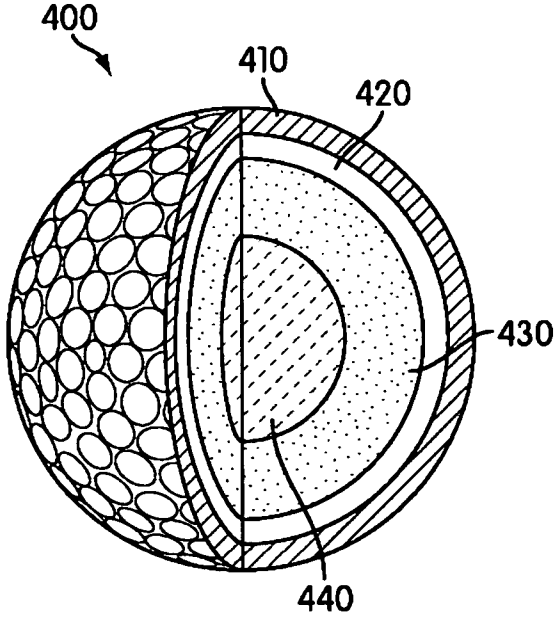


圖 4

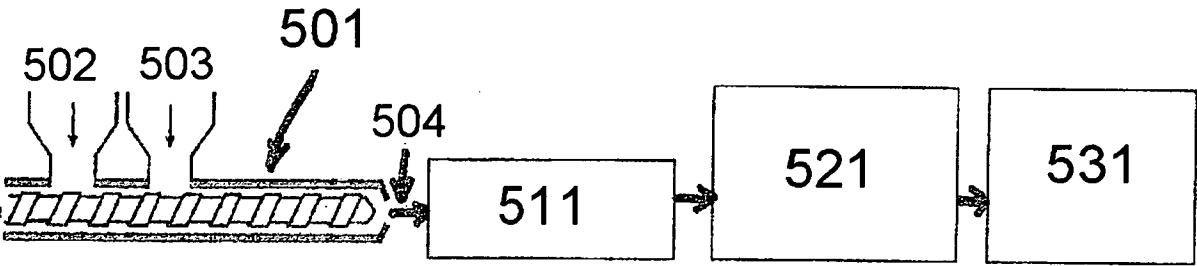


圖 5