

(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： 案號： ，  有  無主張優先權  
 西元 1999 年 7 月 28 日 19935329.8

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明提供含脲基之聚胺類、其製法及其在製造黏合劑、密封劑、埋置化合物及模型物件或塗料方面上的用途。

聚胺/環氧樹脂系統特別係以對金屬之極佳黏合性、對化學品之極佳抵抗力及優秀的耐腐蝕性質為特徵。在含有溶劑之調配物及粉末塗料系統實例中，具有高撓曲性之交聯薄膜可利用高分子量環氧樹脂及/或聚胺基醯胺，如這些以二聚體脂肪酸為基料的作為硬化劑而獲得。由於環氧樹脂的低分子量及由其所造成的高網狀結構密度，以不含溶劑之液體樹脂及不含溶劑之胺基硬化劑為基料的塗料是脆的。因此，現在焦油取代基，如香豆酮樹脂被用於不含溶劑之調配物中作為塑化目的。由於非官能基組成物的移動，這些類塗料隨時間變長逐漸變脆，特別是利用相當大量的烴樹脂時。

環氧樹脂之好及永久酯化作用可藉將其與聚胺基甲酸酯合併而完成。因此，如在 DE-A 23 38 256 中，高分子量末端為胺的聚醚胺基甲酸酯脲可藉含有游離異氰酸酯基之預聚物與胺類在高度稀釋溶液中反應，然後硬化此產物與環氧樹脂而製得。

從工業及生理學觀點來看，此所需要的溶劑，特別是芳族溶劑的使用實際上是一項缺點。另一方面，不含溶劑之反

## 五、發明說明(2)

應產物，如這些根據 DE-A 23 38 256 所製得之反應產物的黏度太高而實際上無法使用。

DE-A 24 18 041 描述一種製備彈性模塑物件及二維結構物之方法，其中環氧化物及胺化合物產生反應，其可藉預聚物酮亞胺或烯胺水解獲得。利用此方法，可獲得對化學品有抵抗力、黏性極佳及具有較佳性質之熱固性材料。但是，從技術的觀點來看，所描述的方法所費不貲。

DE-A 21 52 606 描述以嵌有烷基酚段之聚異氰酸酯及聚胺為基料的反應系統，其可視情況與環氧樹脂一起被硬化。這些反應系統也有一些技術上的缺點：一方面，所釋放出的嵌段劑具有相當低的分子量，因此其在一段時間後會移出塗料，其可能導致黏著方面的問題。另一方面，以描述以嵌有烷基酚段之聚異氰酸酯及聚胺為基料的反應系統具有相當高的黏度，而且最終產物的實際機械性質無法滿足所有需求。

與此相反，EP-A 480 139 描述一種非嵌段 NCO 預聚物與聚胺在 140-170°C 之溫度下反應的方法。但是，此方法只可應用在具有脂族或環脂族異氰酸酯基之預聚物，由於芳族異氰酸酯基在與胺反應時之極高的反應性。因為脂族及環脂族異氰酸酯只可以比芳族異氰酸酯的成本更高(較昂貴)的

### 五、發明說明(3)

方式製得，以此方法所製得之聚胺基甲酸酯脲胺迄今已不具工業重要性了。

為了幫助聚異氰酸酯預聚物與過量二胺進行目標反應，因此在數個場合下曾提議使用嵌段形式之聚異氰酸酯，如例如 CA-A 12 19 986、EP-A 293 110 或 EP-A 82 983 中所描述一般。這些刊物揭示利用酚類或經取代之酚類作為較佳嵌段劑。與聚胺完成反應之後，由於這些酚類的沸點高，因此其無法從反應混合物中藉蒸餾除去或無法完全除去。但是，這些殘留在此混合物或在此塑膠材料中視情況經取代之酚類會導致上述缺點。而且，在這些刊物中指出基本上也可使用其他選自聚胺基甲酸酯化學之慣用嵌段劑，如肟、己內醯胺、丙二酸酯及乙醯醋酸酯。但是，這些嵌段劑中沒有一種可在環氧化物硬化過程中摻入聚合物結構物中，這些種類的化合物一般無法用於傳統胺/環氧化物化學中。取代偏好使用視情況經取代之酚類，此類嵌段劑的使用無法提供顯著優勢。

另一方面，根據 EP-A 457 089，最好具有低沸點之二級胺可用作嵌段劑。若這些胺在去嵌段之後仍殘留在此反應混合物，容易發生極刺鼻的化合物(氣味污染)緩慢蒸發。雖然，原則上當二級胺被用於環氧化物系統中時，其可摻入此系統中，此發生相當緩慢，特別是在低溫(如室溫)應用例

## 五、發明說明(4)

子中，因此部份胺在反應前發揮。在特佳應用中，此胺嵌段劑在去嵌段之後被蒸出反應混合物。雖然此程序產生不會釋放出氣體(氣味污染)之產物，但是其成本極高。

因此，本發明目的是提供環氧化物之彈性胺硬化劑混合物，其不具先前技術中此系統的缺點。

此目的可藉根據本發明硬化劑混合物的供應及其製備方法達成，其將詳細描述於下。

本發明提供環氧樹脂之含有脲基的胺硬化劑混合物，其可藉

A) 一種聚異氰酸酯成份，係由至少一種有機聚異氰酸酯所組成的，其中至少 95 莫耳%之 NCO 基可藉與至少一種羥基濃度為 0.1% 至 10.0% 之含酚基的煙樹脂反應而可逆嵌段之，其中該羥基濃度係以分子量=17 之 OH 算得，與

B) 至少一種有機聚胺以 2:1 至 50:1 之胺基相對於嵌段 NCO 基當量比

反應製得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

本發明也提供一種製備這些含脲基之胺硬化劑混合物的方法。

本發明也提供這些含脲基之胺硬化劑混合物與塑膠及塗料技術上慣用的環氧樹脂合併，視情況與觸媒、輔助物質及塑膠及塗料技術上慣用的添加劑合併以製備黏合劑、密封劑、埋置化合物及模塑物件或塗料之用途。

本發明係以根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物及環氧化物為基料的反應系統硬化成塑膠材料之令人驚訝的觀察為基礎，其中該塑膠材料的特徵在於以可塑性與彈性間之令人驚訝的有利關係進行長期酯化作用。

用於製備根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物中之部份 A) 的起始化合物是有機聚異氰酸酯，其中至少 95 莫耳%之 NCO 基係藉與至少一種詳細描述於下之含有酚 OH 基的烴樹脂。

適合用於製備本發明基本組成份，部份 A)，的聚異氰酸酯是(平均)分子量為 168 至 25000，較佳係 1000 至 12000 之有機聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物，其中該分子量係由異氰酸酯含量及官能性測得。適合的起始聚異氰酸酯是先前聚胺基甲酸酯化學技術已知的脂族異氰酸酯如六亞甲基二

## 五、發明說明(6)

異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯，二苯基甲烷二異氰酸酯之異構物及其較高碳數之同系物如光氯化苯胺/甲醛縮合產物所製得的同系物，芳族二異氰酸酯如 2,4-及 2,6-伸甲苯甲醯基二異氰酸酯及其技術級混合物。也適合的是先前技術已知所提具有縮二脲、異三聚氰酸酯、亞胺基噁二嗪二酮、脲二酮(uretdione)、脲基甲酸酯及/或胺基甲酸酯結構物之異氰酸酯的二級產物。

用於製備起始化合物 A) 之聚異氰酸酯最好是含有異氰酸酯基之預聚物如可以先前技術已知方式藉由低或高分子量多羥基化合物與過量先前所提的二-及聚異氰酸酯或甚至與極過量之所提的二-及聚異氰酸酯反應，接著，例如藉由薄板蒸餾方式除去過量聚異氰酸酯而製得。特佳係使用分子量在 174 至 300 範圍內之芳族聚異氰酸酯以合成此預聚物。此預聚物一般是在 40 至 140°C 下製得，視情況也可利用先前聚胺基甲酸酯化學技術已知之觸媒如，例如有機金屬化合物如辛酸錫(II)、二醋酸二丁基錫(II)、二月桂酸二丁基錫(II)或三級胺如三乙基胺或二吡二環辛烷製得。

分子量在 62 至 299 範圍內之低分子量多羥基化合物如，例如乙二醇、丙二醇-1,2、丙二醇-1,3、丁二醇-1,2、丁二醇-1,3、丁二醇-1,4、戊二醇-1,2、戊二醇-1,5、己二醇-1,6、辛二醇-1,8、十二碳烷二醇-1,12、辛戊二醇、2-乙基己二醇

## 五、發明說明(7)

-1,3-三甲基戊二醇、丁基乙基丙二醇-1,3、環己烷二甲醇、甘油、三羥甲基丙烷、異戊四醇，這些種類之多元醇與下面以實例方式所提種類之二羧酸的低分子量含羥基之酯類，或這些種類之簡單多元醇或任何這些種類之經改質或未經改質之醇類混合物的低分子量乙氧化或丙氧化產物適合用於製備這些種類之預聚物。

最好使用先前由聚胺基甲酸酯化學技術已知種類之分子量在 300 至 20000，較佳係 1000 至 8000 範圍內之高分子量多羥基化合物以製備預聚物。用於製備預聚物之高分子多羥基化合物是，例如對應於指定數據之聚酯多元醇，其中該指定數據係以上面以實例方式所提種類之低分子量簡單醇類與多羧酸如，例如己二酸、癸二酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、四氫苯二甲酸、六氫苯二甲酸、順式丁烯二酸，這些酸類的酸酐或任何這些種類之酸或酸酐的混合物為基礎。對應於上列數據之含羥基聚丙酮，特別是聚-ε-己內醯胺也適合用於製備預聚物或半預聚物。

特佳係利用對應於上列專利說明書之聚醚多元醇，如可以先前技術已知方式藉烷氧化適合的起始分子獲得之聚醚多元醇以製備含有異氰酸酯基之預聚物。適合的起始分子是，例如上面已提及之簡單多元醇、水、至少具有兩個 N-H 鍵之有機胺或任何這些種類之起始分子的混合物。特別適

## 五、發明說明(8)

合用於烷氧化反應之氧化烯是環氧乙烷及/或環氧丙烷，其可以任一順序或甚至以混合物的形式用於烷氧化反應過程中。

對應於上列數據之聚四甲二醇聚醚，如可以先前技術已知方式藉陽離子聚合四氫呋喃獲得之聚四甲二醇聚醚也極適合用於製造預聚物。

對應於上列數據之含羥基聚碳酸酯，如，例如藉上述種類之簡單二醇類與二芳基碳酸酯如，例如二苯基碳酸酯或光氣反應所製得之含羥基聚碳酸酯也適合用於製備預聚物。

聚硫醚多元醇，如，例如藉硫二甘醇與其本身或與上述種類之二醇類及/或多元醇聚縮合所獲得的聚硫醚多元醇也適合用於製備含 NCO 基之預聚物。

聚縮醛如甲醛與上述種類之二醇類或多元醇之聚縮合產物，如，例如利用酸觸媒如磷酸或對-甲苯磺酸所獲得的聚縮醛也適合。

明顯地，以實例方式提及之羥基化合物也可用於製備預聚物。

對於用於製備含脲基之胺硬化劑混合物的部份 A)，特佳的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

聚異氰酸酯是以芳族聚異氰酸酯及上述種類之聚醚多元醇為基料的預聚物。

根據本發明適合使用以製造可用作部份 A) 之嵌段聚異氰酸酯之含酚 OH 基的烴樹脂是這些普遍已知種類之烴樹脂，如，例如 *Ullmanns Encyklopädie technischen Chemie*，第四版，卷 12，539 至 545 頁，(Verlag Chemie，Weinheim，1976 年)，Kirk-Othmer，化學技術百科全書，第三版，卷 12，852 至 869 頁(John Wiley & Sons，紐約，1980 年)或聚合物科學及工程百科全書，卷 7，758 至 782 頁(John Wiley & Sons，紐約，1987 年)中所描述。適合的含酚 OH 基之烴樹脂實例是香豆酮/節樹脂、石油樹脂或萜烯樹脂。

這些類之含酚 OH 基的烴樹脂一般係藉上述種類之不飽和烴類與酚在強酸或 Friedel-Craft 型觸媒的存在下共聚合而製得。根據本發明可使用之適合用於製備 OH 官能基烴樹脂之不飽和烴類是石油腦或汽油裂解過程中所產生的烴類如，例如丁烯、丁二烯、戊烯、戊間二烯、異戊間二烯、環戊二烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二環戊二烯、甲基二環戊二烯、節及甲基節。萜烯樹脂如，例如  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、二戊烯、D-蒎烯或松節油也適合作為可用於製備根據本發明所使用之 OH 官能基烴樹脂的不飽和烴類。可使用的烴類具有 0.1% 至 10.0% 之以 OH(分子量=17)

### 五、發明說明(10)

算得之羥基含量，較佳係具有 1.0% 至 6.0% 之羥基含量。特佳係使用羥基含量為 1.5% 至 4.0% 且在室溫下呈液態之煙樹脂以製備部份 A)。

適合用於作為根據本發明部份 A) 且含有可逆嵌段異氰酸酯之聚異氰酸酯可藉上述種類之有機聚異氰酸酯與以先前詳細描述為特徵之含酚 OH 基的煙樹脂在 40°C 至 150°C 的溫度下，較佳係在 50°C 至 100°C 下反應所製得。嵌段反應中含酚 OH 基之煙樹脂的使用量應相當於至少 95 莫耳% 之 NCO 基量。經常地，少量過量的嵌段劑是適宜的以確保所有異氰酸酯基完成反應。此過量一般不超過 20 莫耳%，較佳係不超過 15 莫耳%，特別是不超過 10 莫耳%，以異氰酸酯基為基準。

此嵌段反應最好是藉額外加入先前聚胺基甲酸酯化學技術中已知的觸媒如，例如有機金屬化合物如辛酸錫(II)、二醋酸二丁基錫(II)、二月桂酸二丁基錫(II) 或三級胺如三乙基胺或二吡二環辛烷來完成。此嵌段反應可視情況在惰性溶劑或清漆溶劑如，例如醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲氧基丙基醋酸酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、芳族或(環)脂族烴混合物或任何這些種類之溶劑混合物的存在下完成。這些轉化最好是以無溶劑方式完成。

## 五、發明說明 ( 11 )

用於製備根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物的部份 B) 極普遍地是由聚胺所組成的，其中該聚胺也可視情況包含二級胺基。

較佳係使用每分子至少含有兩個一級胺基之聚胺。

特佳係使用每分子至少含有兩個一級胺基且(平均)分子量為 60 至 500 之聚胺。適合的化合物是，例如伸乙基二胺、1,2-及 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺、異構化伸二甲苯基二胺、1,4-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,3-二胺基環戊烷、4,4'-二胺基二環己基砜、4,4'-二胺基二環己基丙烷-1,3、4,4'-二胺基二環己基丙烷-2,2、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷、3-胺基甲基-3,3,5-三甲基環己基胺(異佛爾酮二胺)、3(4)-胺基甲基-1-甲基環己基胺或技術級雙胺基甲基三環癸烷，由 Hoechst AG 公司以 TCD-Diamin 為名販售的或這些除了至少兩個一級胺基之外還含有二級胺基之聚胺如，例如二伸乙基三胺或三伸乙基四胺。

極特佳為使用包含一或多個環脂族環之聚胺的使用，特別是分子量在上述範圍之二胺。這些包含，例如 1,4-二胺基環己烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷、1,3-二胺基環戊烷、4,4'-二胺基二環己基砜、4,4'-二胺基二環己基丙烷-1,3、4,4'-二

## 五、發明說明 ( 12 )

胺基二環己基丙烷-2,2,3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲  
烷、3-胺基甲基-3,3,5-三甲基環己基胺(異佛爾酮二胺)、3(4)-  
胺基甲基-1-甲基環己基胺或技術級雙胺基甲基三環癸烷。

過量已提及之聚胺與下面所提種類之環氧樹脂反應所製得  
之加成物也可用作部份 B)。

再者，聚醚多元醇與氨反應所製得及例如，Huntsman 所販  
賣品名為 Jeffamin® 之聚醚胺也可用作部份 B)。

而且，聚醯胺樹脂也可適合作為部份 B)。這些類之聚醯胺  
樹脂，包括聚胺基醯胺及聚胺基咪唑啉是由 Henkel  
以 "Versamid®" 為品名進行販售的。

明顯地，也可使用所提及之聚胺混合物作為部份 B)。

根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物係由成份(A)與成份(B)  
在高達 200°C 的溫度下，較佳係在 10°C 至 200°C 的溫度下，  
特別是在 40°C 至 150°C 的溫度下，及特佳係在 50°C 至 100  
°C 的溫度下製得的。

此反應可視情況被催化。適合的觸媒最好是含有鹼氮原子的  
的化合物。三級胺、Mannich 鹼及脘被提及為適合的觸媒。

## 五、發明說明 ( 13 )

根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物係藉部份(A)與部份(B)的添加量可使胺基相對於嵌段異氰酸酯基之當量比為 2 : 1 至 50 : 1，較佳係 3.5 : 1 至 25 : 1，特別是 5 : 1 至 15 : 1 而製得。

根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物若有需要，可在上述種類之慣用清漆溶劑中製得。但是，製備最好是以無溶劑方式完成。

根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物可在不同於 A) 之合成所用的反應器中製得，但最好立刻在合成 A) 之後於相同反應器中製得。

根據本發明硬化劑混合物是 H 當量為 20 至 10,000，較佳係 40 至 3,000 及特別是 50 至 5000 的液體化合物。他們最好適合用作硬化劑以與塑膠及塗料技術中慣用的環氧樹脂合併，視情況與塑膠及塗料技術中慣用的觸媒、輔助物質及添加劑合併以製造黏合劑、密封劑、埋置化合物或模塑物件。

塑膠及塗料技術中慣用的環氧樹脂是含環氧乙烷基之化合物，其每分子平均包含超過一個環氧化物基。適合的環氧樹脂實例是多羥醇的縮水甘油醚如，例如丁二醇、己二醇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

甘油、TMP、氫化二羥苯基丙烷或多羥酚如，例如間苯二酚、二羥苯基丙烷-2,2(雙酚 A)、二羥苯基甲烷(雙酚 F)或酚/醛縮合物。也可使用多羧羧酸之縮水甘油醚如，例如六羥苯二甲酸或二聚體脂肪酸。

特佳係使用以表氯醇及二羥苯基丙烷-2,2(雙酚 A)或二羥苯基甲烷(雙酚 F)或其混合物為基料的液體環氧樹脂。若希望，可以單官能基環氧化物化合物降低混合物的黏度，其意味加工可被改善。這些單官能基環氧化物化合物的實例是脂族及芳族縮水甘油醚如丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚或縮水甘油酯如縮水甘油基維爾酸酯(versatate)或環氧化物如氧化苯乙烯或 1,2-環氧基十二碳烷。

在根據本發明硬化劑混合物中，硬化劑的 H 當量及環氧樹脂的環氧乙烷基當量最好是以 0.8 : 1 至 1.4 : 1 之比例，特別是以 0.9 : 1 至 1.2 : 1 之比例，及特別係以 0.95 : 1 至 1.1 : 1 之比例存在。

為了製備塗料、黏合劑、密封劑、埋置化合物或模塑物件，視情況可將塑膠及塗料技術中慣用的輔助劑及添加劑如，例如填料、溶劑、流動控制劑、色素、反應加速劑或黏度調節劑摻入含脲基之胺硬化劑混合物與環氧樹脂的混合物中。反應加速劑如水楊酸、雙-(二甲基胺基甲基)酚或參(二

## 五、發明說明 ( 15 )

甲基胺基甲基)酚，填料如砂、碎石、矽石、石綿灰、高嶺土、滑石、金屬粉末、焦油、焦油瀝青、瀝青、碎軟木塞、聚醯胺，塑化劑如，例如苯二甲酸酯或其他黏度調節劑如，例如苯甲基醇可以實例方式被提及。

以先前技術相比，經硬化之以根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物與環氧樹脂為基料的塑膠的特徵在於以可塑性與彈性間之令人驚訝的有利比例進行長期酯化作用。

以根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物與環氧樹脂為基料之塗料、黏合劑、密封劑、埋置化合物或模塑物件及高度適合所有長期需要良好黏性、對化學品有抵抗力及高衝擊強度及耐衝擊力和極佳撓曲性及彈性之應用中。

根據本發明系統係極高度適合作為耐腐蝕塗料。特別置於侵略性環境中時，如，例如在壓艙槽的例子中，此系統係以陰極保護條件下具有良好溼黏性及黏性為特徵。

視所需範圍而定，可調整含脲基之胺硬化劑混合物的性質。若需要特別撓曲及彈性材料，根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物係由大量部份 A) 及少量部份 B) 製得。若需要對化學品有抵抗力之高度交聯的材料，根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物可由少量部份 A) 及大量部份 B) 組成的。

## 五、發明說明 ( 16 )

### 實例

除非另外陳述，所有百分比數據相當於重量百分比。藉於 100°C 下退火 18 小時以模擬長期應力。

黏度測量係以購自 PHYSIC，ASM/KP/LC 型的圓錐及平板黏度計來完成。

### I 製備根據本發明部份 A

#### 實例 1

381.3 克官能性為 2.6 及 OH 值為 43 且係藉同時乙氧化及丙氧化 (EO/PO 比=2:8) 丙二醇及甘油之 2:1 混合物所製得之聚醚多元醇與 845.6 克 OH 值為 29 且係藉丙氧化丙二醇接著乙氧化之 (EO/PO 比=2:8) 所製得的聚醚二醇在加入 0.07 克 2-氯丙酸之後與 126.8 克 2,4-二異氰酸酯基甲苯在 60-65 °C 下預聚合直到獲得 2.3% 之理論 NCO 含量。

然後加入 645.9 克商業上可獲得 OH 含量為 1.8% 之煙樹脂 (Necirès EPX L2，產自荷蘭 Uithoorn 市 Nevcin 聚合物 B.V. 之商業產品)，以 0.4 克辛酸錫(II)催化反應並在 70-80°C 下攪拌混合物直到 NCO 含量低於 0.2%。

## 五、發明說明 ( 17 )

嵌段 NCO 含量：1.5%

黏度(23°C)：24400 毫帕秒

### 實例 2

425.0 克 OH 值為 66 且係藉己二醇-1,6 及新戊二醇以 1:1 的莫耳比與己二酸進行酯化所製得之聚醚二醇、500.0 克 OH 值為 56 且係藉混合丙氧化及乙氧化丙二醇(PO/EO 比=50:50)所製得之聚醚二醇及 4.5 克三羥甲基丙烷在加入 0.06 克 2-氯丙酸之後與 174.0 克 2,4-二異氰酸酯基甲苯在 60-65°C 下預聚合直到獲得 3.4%之理論 NCO 含量。

然後加入 741.2 克商業上可獲得 OH 含量為 1.9%之 HC 樹脂 (Novares LA 300, 獲自 Duisburg 之 VFT AG 公司的商業產品), 以 0.37 克辛酸錫(II)催化反應並在 70-80°C 下攪拌混合物直到 NCO 含量低於 0.2%。

嵌段 NCO 含量：1.8%

黏度(23°C)：119000 毫帕秒

## II 根據本發明含脲基之胺硬化劑混合物之製備

### 實例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

給

### 五、發明說明 ( 18 )

169.4 克取自實例 1 之嵌段聚異氰酸酯及 130.6 克異佛爾酮二胺在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度(23°C)：1650 毫帕秒

#### 實例 4

183.0 克取自實例 1 之嵌段聚異氰酸酯與 117.0 克可從商業取得之以異佛爾酮二胺/環氧樹脂為基料且胺值為 6.5 當量/公斤之聚胺-加成物硬化劑(硬化劑 HY 847®，Ciba 特用化學品公司販賣的商業產品)在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度(23°C)：12700 毫帕秒

#### 實例 5

161.2 克取自實例 1 之嵌段聚異氰酸酯與 138.8 克可從商業取得之 H-活化當量重為約 95 之聚胺基醯胺硬化劑 (Euredur®250，Ciba 特用化學品公司販賣的商業產品)在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度(23°C)：9800 毫帕秒

#### 實例 6

## 五、發明說明 ( 19 )

168.8 克取自實例 2 之嵌段聚異氰酸酯與 131.2 克異佛爾酮二胺在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度 (23°C) : 3310 毫帕秒

### 實例 7

181.0 克取自實例 2 之嵌段聚異氰酸酯與 119.0 克可從商業取得之以異佛爾酮二胺/環氧樹脂為基料且胺值為 6.5 當量/公斤之聚胺-加成物硬化劑(硬化劑 HY 847®，Ciba 特用化學品公司販賣的商業產品)在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度 (23°C) : 21400 毫帕秒

### 實例 8

160.6 克取自實例 2 之嵌段聚異氰酸酯與 139.4 克可從商業取得之 H-活化當量重為約 95 之聚胺基醯胺硬化劑 (Euredur®250，Ciba 特用化學品公司販賣的商業產品)在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度 (23°C) : 17300 毫帕秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 五、發明說明 ( 20 )

### 實例 9

190.6 克官能性為 2.6 及 OH 值為 43 且係藉同時乙氧化及丙氧化 (EO/PO 比=2:8) 丙二醇及甘油之 2:1 混合物所製得之聚醚多元醇與 422.8 克 OH 值為 29 且係藉丙氧化丙二醇接著乙氧化之 (EO/PO 比=2:8) 所製得的聚醚二醇在加入 0.03 克 2-氯丙酸之後與 63.4 克 2,4-二異氰酸酯基甲苯在 60-65 °C 下預聚合直到獲得 2.3% 之理論 NCO 含量。

然後加入 322.9 克商業上可獲得 OH 含量為 1.8% 之煙樹脂 (Necirès EPX L2, 產自荷蘭 Uithoorn 市 Nevecin 聚合物 B.V. 之商業產品), 以 0.2 克辛酸錫(II) 催化反應並在 70-80°C 下攪拌混合物直到 NCO 含量低於 0.2%。

然後加入 770.6 克異佛爾酮二胺, 然後在 80°C 下攪拌此混合物 4 小時。

黏度 (23°C) : 1520 毫帕秒

### III 應用實例

含脲基之胺硬化劑混合物結合塑膠及塗料技術上慣用的環氧樹脂之用途

### 實例 10

## 五、發明說明 ( 21 )

35.4 克取自實例 3 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828，環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 25 分鐘。

初黏度(23°C)： 13,200 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520)： >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) 7.5 釐米

### 實例 11

33.0 克取自實例 4 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828，環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 25 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

**五、發明說明 ( 22)**

初黏度(23°C) : 14,300 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) : >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) 9.0 釐米

**實例 12**

37.2 克取自實例 5 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828, 環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 30 分鐘。

初黏度(23°C) : 9,700 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) : >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) >9.0 釐米

**實例 13**

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

**五、發明說明 ( 23 )**

35.5 克取自實例 6 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828, 環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 15 分鐘。

初黏度(23°C) : 27,400 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) : >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) 7.5 釐米

**實例 14**

33.2 克取自實例 7 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828, 環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 20 分鐘。

初黏度(23°C) : 19,800 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO

**五、發明說明 ( 24)**

1520) : >9.0 釐米  
 在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用 (DIN ISO  
 1520) >8.5 釐米

**實例 15**

37.4 克取自實例 8 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828, 環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 35 分鐘。

初黏度(23°C) : 13,400 毫帕秒  
 在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用 (DIN ISO  
 1520) : >9.0 釐米  
 在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用 (DIN ISO  
 1520) >9.0 釐米

**實例 16**

35.4 克取自實例 9 之加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 25 )

Shell 之 Epikote®828，環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 25 分鐘。

初黏度(23°C)： 13,000 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520)： >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) 7.5 釐米

### IV 不根據本發明之實例，作為對照組

#### 實例 17

946.6 克官能性為 2.6 及 OH 值為 43 且係藉同時乙氧化及丙氧化(EO/PO 比=2:8)丙二醇及甘油之 2:1 混合物所製得之聚醚多元醇在加入 0.04 克 2-氯丙酸之後與 125.9 克 2,4-二異氰酸酯基甲苯在 80°C 下預聚合 5 小時直到獲得 2.8%之理論 NCO 含量。

然後加入 177.3 克技術級壬基酚異構物混合物。以 0.14 克辛酸錫(II)催化之後，在 60°C 下繼續攪拌 10 小時至直到 NCO

**五、發明說明 ( 26)**

含量低於 0.2%。

嵌段 NCO 含量：2.45%

黏度(23°C)：106000 毫帕秒

214.8 克此嵌段聚異氰酸酯與 85.2 克異佛爾酮二胺在 80°C 下攪拌 4 小時。

黏度(23°C)：87000 毫帕秒

27.9 克此加成物與 30.0 克標準環氧樹脂(獲自 Shell 之 Epikote®828，環氧化物當量 190)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。

加工時間(變成初黏度的兩倍)是 15 分鐘。

初黏度(23°C)：60,600 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO

1520)：>9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO

1520) 5.5 釐米

**實例 18**

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 27 )

28.8 克含環氧化物基之樹脂 Rütapox VE 3318 及 15.6 克含胺基硬化劑 Rütadur®H 550(兩者皆為 Bakelite AG 的產物)與 12.0 克羥基含量為 2.25%之煙樹脂 Novares® LA 700(獲自 Duisburg 之 VFT AG 公司的商業產品)充分混合。將此混合物塗敷在金屬板上形成 0.1 釐米厚之薄層。在室溫下進行硬化。加工時間(變成初黏度的兩倍)是 15 分鐘。

初黏度(23°C) : 769 毫帕秒

在 RT 下儲存 14 天之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) : >9.0 釐米

在 100°C 下退火 18 小時之後的 erichsen 成穴作用(DIN ISO 1520) 3.0 釐米

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱： 含脲基之聚胺類、其製法及其作為環  
氧樹脂之硬化劑的用途

本發明提供含脲基之聚胺類、其製法及其在製造黏合劑、  
密封劑、埋置化合物及模塑物件或塗料方面上的用途。

英文發明摘要（發明之名稱： Polyamines which contain urea groups, a  
process for the preparation thereof and their  
use as hardeners for epoxide resins

The present invention provides polyamines which contain urea groups, a  
process for the preparation thereof and their use to produce adhesives,  
sealants, embedding compounds, moulded items or coatings.

申請日期	89.7.26
案號	89114867
類別	Co86 18/00 Co86 63/00

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 89114867 號  
 ROC Patent Application No.89114867  
 中文說明書修正第 1、2 頁替換頁 - 附件(五)  
 Amended Pages 1 and 2 of the Chinese Specification - Encl.(V)  
 (民國 95 年 8 月 2 日送呈)  
 (Submitted on August 2, 2006)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含脲基之聚胺類、其製法及其作為環氧樹脂之硬化劑的用途
	英 文	Polyamines which contain urea groups, a process for the preparation thereof and their use as hardeners for epoxide resins
二、發明 創作人	姓 名	1. 泰僑格 Jörg TILLACK 2. 史露馳 Lutz SCHMALSTIEG 3. 帕沃崗 Wolfgang PUETZ 4. 洛格漢 Gerhard RUTTMANN
	國 籍	1.-4. 皆德國
住、居所	姓 名	1. 德國藍格費城安大布街 141a 號 Am Alten Broich 141 a, 40764 Langenfeld, Germany
	國 籍	2. 德國柯爾城思那甘街 45 號 Schnurgasse 45, 50676 Köln, Germany 3. 德國漢那斯城度司特街 57 號 Dorstener Str. 57, 46569 Hünxe, Germany 4. 德國布思侃城外亥得街 25 號 Witzheldener Str. 25, 51399 Burscheid, 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)

裝 訂 線

(民國 95 年 8 月 2 日送呈)  
(Submitted on August 2, 2006)

## 六、申請專利範圍

1. 一種用於環氧樹脂之含有脲基的胺硬化劑混合物，其可藉
  - A) 一種聚異氰酸酯成份，係由至少一種有機聚異氰酸酯所組成的，其中至少 95 莫耳%之 NCO 基可藉與至少一種羥基濃度為 0.1%至 10.0%之含酚基的煙樹脂反應而可逆封端(blocked)之，其中該羥基濃度係以分子量=17 之 OH 算得，與
  - B) 至少一種有機聚胺，其胺基當量相對於封端 NCO 基為 2:1 至 50:1 的比例，反應製得。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合物，特徵在於製備過程中所用的部份 A)係由至少一種含異氰酸酯基的預聚物所組成的，其中該預聚物係以(i)分子量在 174 至 300 範圍內之芳族聚異氰酸酯與(ii)分子量在 1000 至 8000 範圍內之含醚及/或酯基的有機多羥化合物為基料，其中該異氰酸酯基可藉與至少一種羥基含量為 0.1%至 10.0%之含酚基的煙樹脂反應而可逆封端之，其中該羥基含量係以分子量=17 之 OH 算得。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合

## 六、申請專利範圍

物，特徵在於合成中所用部份 A)之異氰酸酯基可藉與一種選自包括羥基含量為 1.5%至 4.0%之香豆酮/蒽樹脂、石油樹脂或萜烯樹脂且在室溫下呈液態之含酚基的煙樹脂反應而可逆封端之，其中該羥基含量係以分子量=17之 OH 算得。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合物，特徵在於合成中所用的部份 B)係由至少一種最大分子量為 500 之二胺所組成的，其中該二胺具有至少一個環脂族環。
5. 一種藉由部份 A)與 B)在高達 200°C 的溫度下反應以製備根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基之胺硬化劑混合物的方法。
6. 一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基之胺硬化劑混合物的方法，特徵在於此反應是在 50 至 100 °C 的溫度下進行。
7. 一種根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合物與塑膠及塗料技術上慣用的環氧樹脂合併且視情況與觸媒、輔助物質及塑膠及塗料技術上慣用的添加劑合併以製備塗料、黏合劑、密封劑、埋置化合物或模塑物件之用途。

## 六、申請專利範圍

8. 一種根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合物與塑膠及塗料技術上慣用的環氧樹脂合併且視情況與觸媒、輔助物質及塑膠及塗料技術上慣用的添加劑合併以作為耐腐蝕塗料之用途。
9. 一種根據申請專利範圍第 1 項之含有脲基的胺硬化劑混合物與塑膠及塗料技術上慣用的環氧樹脂合併且視情況與觸媒、輔助物質及塑膠及塗料技術上慣用的添加劑合併以作為壓艙槽塗料之用途。