

發明專利說明書 200401802

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92102769 ※IPC分類：C08L 75/04, C08K 3/34

※ 申請日期：92-2-11

壹、發明名稱

(中文) 硬化型組成物

(英文) Hardening Composition

貳、發明人 (共 1 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 太場友裕

(英文) OOBA, Tomohiro

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市有秋台西 1-3-1 東雲寮

(英文) Shinonome-ryou 1-3-1, Yuushudainishi Ichihara-shi, Chiba 299-0125 Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 東麗精密化學股份有限公司

(東レ・ファインケミカル株式会社)

(英文) TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.

住居所地址：(中文) 千葉縣浦安市美浜 1 丁目 8 番 1 號 東レビル

(英文) 8-1, Mihama 1-chome, Urayasu-shi, Chiba 279-8555 Japan

200401802

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

代表人：(中文) 戶田憲男

(英文) Norio TODA

發明人 2 ID: _____

姓名：(中文) 榮一久

(英文) SAKAE, Kazuhisa

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣市原市泉台 4-8-9

(英文) 4-8-9, Izumidai, Ichihara-shi, Chiba 299-0114 Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本 2002.07.24 特願 2002-214958

2. _____

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本 2002.07.24 特願 2002-214958

2. _____

3. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

(一)發明所屬之技術領域

本發明關於硬化型組成物，更詳而言特別關於適用於具有充分強度和阻氣性的密封材之硬化型組成物。

(二)先前技術

以往，在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物，尤其多硫化物聚合物和 PbO_2 、 MnO_2 等之金屬氧化劑所成的硬化型組成物，係具有優良的水蒸氣、氣體阻擋性、黏著性、耐候性，而且具有充分的強度，故長年使用作為建築、土木、汽車或飛機等的密封材、多層玻璃用密封材、黏著劑或塗覆材。

特別地，作為多層玻璃用密封材，如特開平 9-217008 號中所記載，不但具有斷裂強度 $100\sim 200N/cm^2$ 的物性，而且阻氣性亦良好，故廣泛使用於多層玻璃之密封材等需要充分強度和阻氣性的部位。

又，在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物所成的硬化型組成物係與具有良好動態耐久性且在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與金屬氧化劑所成的硬化型組成物同樣地，在施工後，即使硬化物長時間暴露於屋外時硬化物表面也不會被污染，而具有優良的非污染性，且黏著性亦優良。在 1 分子中含有 2 個硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物所成的硬化型組成物，係使用作為含硫醇基的多硫化物聚合物與聚異氰酸酯化合物所成的多硫化物系密封

材，與作為建築、土木等的密封材、黏著劑、塗覆材。又近年來，在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物所成的硬化型組成物，於由不使用金屬氧化劑，故急速被擴大地用於代替對於環境造成問題的金屬氧化劑硬化系。

然而，基於聚異氰酸系的多硫化物系密封材在使用作為多層玻璃或車輛用窗框等的密封材時，要是與基於金屬氧化劑的硬化型化合物同樣地配合的話，硬化物的斷裂強度、硬度低，只能得到不充分的硬化物物性。又，基於聚異氰酸系的多硫化物系密封材之阻氣性亦差。為了提高多硫化物系密封材的硬化物之硬度，已知有使用碳黑作為補強劑，惟若增加作為補強劑的碳黑量時，則雖然能提高硬化物的斷裂強度，但是主劑的儲存安定性顯著劣化，主劑儲存後的作業性亦惡化，而成為問題點。

(三)發明內容

發明揭示

本發明的硬化型組成物之特徵為包含在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，而且包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑。

再者，本發明的硬化型組成物較佳為包含在分子中具有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，而且更包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分

的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑，同時藉由使用烴系可塑劑作為可塑劑，使用有機金屬化合物作為硬化觸媒，而更能成為機械強度和阻氣性優良的高性能硬化型組成物。

實施本發明的最佳形態

本發明的硬化型組成物包含在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，而且更包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑。

再者，本發明的硬化型組成物較佳為包含在分子中具有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，而且更包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑，同時藉由使用烴系可塑劑作為可塑劑，使用有機金屬化合物作為硬化觸媒。

於本發明的硬化型組成物中，在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物，藉由硫醇基與異氰酸酯基的反應而形成硫胺甲酸酯鍵，而為室溫硬化的組成物。

以下，說明本發明的硬化型組成物中所關於的聚合物和化合物。

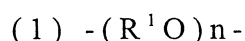
首先，說明 (a) 在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物。
在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物係為在 1 分子中

具有 2 個以上硫醇基的聚合物，主鏈中亦可含有醚鍵、硫醚鍵、二硫化物鍵、胺甲酸酯鍵及/或酯鍵。

作為該在 1 分子中具有 2 個以上硫醇基的聚合物之例子，例如為特公昭 47-48279 號公報中所記載的聚環氧烷類多元醇、美國專利第 4,092,293 號說明書及特公昭 46-3389 號公報中所記載的聚硫醇等。又，作為其它在 1 分子中具有 2 個以上硫醇基的聚合物，例如為美國專利第 3,923,748 號說明書中所記載的硫醇基末端液狀聚合物，美國專利第 4,366,307 號說明書中所記載的硫醚內之硫醇基末端物等。再者，特佳的聚合物為以下記載的多硫化物聚醚聚合物，或多硫化物聚合物。該在 1 分子中具有 2 個以上硫醇基的聚合物之數量平均分子量一般為 100~200,000，較佳 400~100,000。

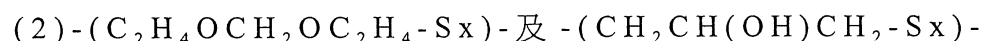
茲例示本發明中所較佳使用的多硫化物聚醚聚合物。

在本發明中，多硫化物聚醚聚合物較佳為在主鏈中含有：



(其中，係碳數 2~4 的伸烷基，n 係 6~200 之整數)

所表示的聚醚部分，



(其中，x 係 1~5 之整數)所表示的構造單元，

(3) $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ 及 / 或 $-CH_2CH(OH)CH_2-SH$ 所示的具有硫醇者。

在該多硫化物聚醚聚合物中，上述(1)所示的聚醚部分與上述(2)所示的構造單元係可為任意排列而結合。又，就其比例

而言，(1)的 $-(R^1O)_n-$ 成分為 2~95 重量%，(2) $(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)$ 成分為 3~70 重量%，且 $(CH_2CH(OH)CH_2-S_x)$ 成分為 1~50 重量%係較佳的。該多硫化物聚醚聚合物的數量平均分子量一般為 600~200,000，較佳 800~50,000。該多硫化物聚醚聚合物例如為以特開平 4-363325 號公報中所記載的方法來製造者。

茲例示本發明中所較佳使用的多硫化物聚合物。

在本發明中，多硫化物聚合物較佳為在主鏈中含有 (4) $-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S_x)-$ (其中 x 係 1~5 之整數) 所表示的構造單元，而且在末端具有 $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4-SH$ 所示的硫醇基。該多硫化物聚合物一般在室溫具有流動性，數量平均分子量為 100~200,000，較佳 400~50,000。該多硫化物聚合物的較佳例子為美國專利第 2,466,963 號說明書中所記載者。

其次，說明 (b) 在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物。

在本發明中，作為在分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物，較佳為使用有機聚異氰酸酯化合物，及/或使含有活性氫的化合物與有機聚異氰酸酯化合物反應所得到的胺甲酸酯預聚物。

有機聚異氰酸酯化合物的具體例子為伸甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯(粗 MDI)、伸二甲苯基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、原冰片烷二異氰酸酯及六亞甲基二異氰酸酯等。

又，作為含有活性氫的化合物，例如為羥基末端聚酯、多價聚伸烷醚、羥基末端聚胺甲酸酯聚合物、於丙烯酸共聚物中導入羥基的丙烯酸多元醇、羥基末端聚丁二烯、多價聚硫醚、聚縮醛、脂肪族多元醇及含有具 2 個以上硫醇基的伸烷硫醇之烷類、烯類及脂肪族硫醇、在末端具有硫醇基的多硫化物聚合物、含芳香族、脂肪族及雜環二胺等二胺，以及其混合物。

本發明的硬化型組成物中，可以使用(a)在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與(b)在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物預先反應，作為一液硬化型組成物。於此情況中，較佳為僅使用上述含有硫醇基的化合物與有機聚異氰酸酯化合物在聚異氰酸酯化合物過剩的條件下反應所得到的胺甲酸酯預聚物。

於本發明中，(b)在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之異氰酸酯基與(a)在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物之硫醇基的莫耳比(異氰酸酯基 / 硫醇基)較佳係 0.5~4.0。當異氰酸酯基 / 硫醇基的莫耳比低於 0.5 時，由於硬化型組成物不能被充分高分子量化，故係不宜的。另一方面，若異氰酸酯基 / 硫醇基的莫耳比超過 4.0 時，由於硬化物變硬變脆，故係不宜的。更佳為異氰酸酯基 / 硫醇基的莫耳比係 0.7~0.3。

其次，說明(c)碳黑。

本發明所用的碳黑例如為由槽式、氣爐式、油爐式、熱式

或乙炔式所製造的碳黑等。

具體地，例如為 EPC 碳黑、MPC 碳黑、CC 碳黑、SAF 碳黑、ISA 碳黑、HAF 碳黑、MAF 碳黑、FEF 碳黑、HMF 碳黑、SRF 碳黑、SPF 碳黑、GPF 碳黑、APF 碳黑、FF 碳黑、CF 碳黑、SCF 碳黑、ECF 碳黑、FT 碳黑、MT 碳黑、乙炔黑等。其中，特佳為 SRF 碳黑和 MT 碳黑，因為提高硬化物的機械強度而且作業性亦良好。具體地，例如商品名旭 #15 旭碳(股)製、沙馬庫司 MT 白石鈣(股)製等。

碳黑的平均粒徑比 60nm 小時，雖然能有大幅提高硬化物的機械強度之效果，但是作業性大幅降低故係不宜的；若比 600nm 大時，由於缺乏提高硬化物的機械強度之效果，故係不宜的。較佳的碳黑之平均粒徑為 60nm~600nm。

碳黑的配合量就相對於 100 重量份 (a) 在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與 (b) 在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，較佳為 20~200 重量份，更佳 50~150 重量份。若碳黑的配合量比 20 重量份少時，則缺乏提高硬化物的機械強度之效果，若比 200 重量份多時，由於作業性變差或由於經濟上的緣故，故係不宜的。

其次，說明 (d-1) 以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑。

以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑係含有 60% 以上的矽酸或矽酸鹽，較佳含有 70% 以上。

本發明之以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑例如可為合成品以乾式法或濕式法而製造的微粒子矽酸即白碳 (white

carbon)等。以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑較佳為含有碳酸及矽酸鹽之填充劑。

以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑為礦產物，如高嶺石或埃洛石等的礦物所成的高嶺土，以矽藻殼所成的岩石作為原料的矽藻土、由滑石所得到的滑石粉、珍珠岩所成的珍珠岩、以蒙脫石系黏土礦物作為主成分的膨土和酸性白土、蒙脫石系黏土礦物經礦酸處理所得到的活性白土、其它為海泡石、地開石、矽灰石、絹雲母、雲母、二氧化矽、矽砂、矽石等。其中，珍珠岩、酸性白土、白碳係較佳的，因為在主劑儲存後能抑制主劑表面上的結膜，而且能抑制主劑黏度的增加，而且在主劑儲存後可具有大幅抑制可使用時間和不黏時間的縮短之效果。再者，酸性白土、白碳係特佳的，因為在主劑儲存後具有大幅抑制硬化物之斷裂強度降低的效果。

以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑的配合量就相對於100重量份(a)在1分子中含有2個以上硫醇基的聚合物與(b)在1分子中含有2個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，較佳為0.5~50重量份，更佳1~50重量份。以矽酸或矽酸鹽作為主成分的礦產物之配合量若少於0.5重量份，則缺乏主劑之儲存安定性改良效果或對於主劑儲存後的硬化性之安定化效果；若多於50重量份，則機械強度降低、作業性惡化或由於經濟上緣故，而係不宜的。

其次，說明(d-2)以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑。

以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑係為含有90%以上

媒粉碎物的填充劑，較佳為含有 95% 以上。

作為本發明之以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑，例如為泥炭、褐煤、褐炭、瀝青炭、無煙炭等的粉碎品。特別地，無煙炭的粉碎品具有降低硬化物的比重及提高機械強度之效果，在主劑儲存後具有大幅抑制可使用時間和不黏時間的縮短之效果，故係較宜的。以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑之例子為微粉瀝青質填充劑的商品名：米聶拉魯普拉庫 325BA 白石鈣(股)製等。

以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑之配合量就相對於 100 重量份 (a) 在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與 (b) 在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，較佳為 0.5~150 重量份，更佳 1~100 重量份。以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑之配合量若少於 0.5 重量份，則缺乏提高機械強度或低比重化之效果，或對於主劑儲存後的硬化性之安定化效果；若多於 150 重量份，則作業性惡化或由於經濟上緣故，而係不宜的。

本發明的硬化型組成物中，必須要使用 (d-1) 以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑和 (d-2) 以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑中的任一者，但亦可同時使用。

其次，說明 (e) 可塑劑。

本發明的硬化型組成物中，可以配合可塑劑。作為本發明的硬化型組成物中所可用的可塑劑，可以使用酞酸酯、偏苯三甲酸酯、脂肪族二元酸酯等。具體地，例如酞酸丁基苯酯、

酞酸二丁酯、酞酸二庚酯、酞酸二-2-乙基己酯、酞酸二正辛酯、酞酸二異癸酯、酞酸二壬酯、偏苯三甲酸三-2-乙基己酯、己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二異癸酸酯、己二酸二異壬酸酯、己二酸二丁基二乙二醇酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-2-乙基己酯等。

再者作為本發明中之烴系可塑劑，例如可使用特公昭 56-14705 號、特公昭 56-15440 號公報、特公昭 57-56511 號公報中所例示的二芳基鏈烷型化合物、三芳基二鏈烷型化合物、苯乙烯 2~3 聚合物與烷基苯的反應產物所成的高沸點芳香族烴(商品名"日石百索如 SAS-LH" 日本石油化學(股)製)。又，亦可使用氯化石蠟、加氫聯三苯(商品名"沙目艾司 900"新日本製鐵化學工業(股)製)。三芳基二鏈烷等的烴系可塑劑由於吸濕性小而且阻氣性良好，故係較宜的。

上述可塑劑的配合量係依賴於所使用的填充劑之量，但是就相對於 100 重量份(a)在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與(b)在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，通常使用 10~100 重量份之範圍。

其次，說明(f)硬化觸媒。

本發明的硬化型組成物中，作為硬化觸媒，具體地可以使用三級胺及機金屬化合物等。三級胺為單胺類、二胺類、三胺類、多胺類、環狀胺類、醇胺類、酯胺類等，具體例子為三乙胺、N,N-二甲基環己胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙-1,3-二胺、N,N,N',N'-四甲基己-1,6-二

胺、N,N,N',N'',N'''-六甲基二伸乙三胺、N,N,N',N'',N'''-六甲基二伸丙三胺、四甲基胍、N,N-二聚氧化乙烯硬脂醯胺、N,N-二聚氧化乙烯牛脂烷胺、三伸乙二胺、N,N'-二甲基哌啶、N-甲基-N'-(2-二甲胺基)-乙基哌啶、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-(N',N'-二甲基胺基乙基)-嗎啉、1,2-二甲基咪唑、二甲基胺基乙醇、二甲基胺基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基胺基乙基乙醇胺、N-甲基-N'-(2-羥乙基)-哌啶、N-(2-羥乙基)-嗎啉、雙-(2-二甲基胺基乙基)醚、乙二醇雙-(3-二甲基)-胺基丙醚等。其中，N,N-二聚氧化乙烯烷胺系化合物使較佳的。具體例子為N,N-二聚氧化乙烯硬脂醯胺、N,N-二聚氧化乙烯牛脂烷胺等。可以使用2種以上的這些三級胺。

又，本發明的硬化型組成物中，作為有機金屬化合物，可以使用各種金屬的脂肪酸鹽，金屬例如為鈷、鉛、錳、鋅、銅、鐵、鈣、鋯、鋰、鉻、鎂、鈾、鋇、鋁、鎘、鋇、銻、銻等。高級脂肪酸例如為辛酸、環烷酸、新癸酸、丁酸、己酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸、蘿酸、木質酸、蠟酸、褐煤酸、蜂花酸、拓花酸、林德酸、青藤酸、抹香鯨酸、肉豆蔻油酸、鯊魚酸、岩芹酸、油酸、異油酸、鱈油酸、鯨油酸、厄里辛酸、鯊油酸、亞油酸、沙丁魚酸、桐酸、石榴酸、廿三酸、亞麻酸、十八碳-4,8,12,15-四烯酸、帕里拉油酸、花生浸烯酸、鱈魚酸、尹拉卡西拉酸、尼生(nisinic)酸等。具體例子為環烷酸鈷、環烷酸鉛、環烷酸錳、環烷酸鋅、環烷酸銅、環烷酸鐵、環烷酸鈣、環烷酸鋯、環烷酸鋇、環烷酸銻、

環烷酸鉻、環烷酸鎂、辛酸鈷、辛酸鉛、辛酸錳、辛酸鋅、辛酸銅、辛酸鐵、辛酸鈣、辛酸鋯、辛酸鋰、辛酸鉻、辛酸鎂、辛酸銻、鋅酸鋇、辛酸鋁等。其中，變色等影響少的有機錫化合物係較佳的，更佳為二烷基錫硫醇鹽、二烷基錫二羧酸鹽、二烷基錫雙(二羧酸單烷酯)鹽、二烷基錫(二羧酸)鹽等。又，亦可使用上述金屬的分子內錯合鹽型螯合化合物的乙醯丙酮金屬鹽、2,4-戊二酮金屬鹽等。具體例子為乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋅、乙醯丙酮錳、乙醯丙酮鈣、乙醯丙酮銻等。

特別地，在本發明的組成物中，與胺系觸媒比較下，使用有機金屬化合物的儲存安定性較佳故係較宜的。其中，特別是銻系有機金屬由於初期硬化物硬度的展現性良好，故係較宜的。可以使用2種以上的有機金屬化合物。

其次，說明(g)其它的配合物。

於本發明的硬化型組成物中，為了改良經濟性、組成物施工時的作業性以及硬化後的物性，可使用碳酸鈣或氧化鈦等的填充劑及添加劑。

再者，於本發明的硬化型組成物中，為了在施工後提高與玻璃或鋁等的材料部位之黏著性，可添加黏著賦予劑。

具體地，黏著賦予劑可以使用矽烷偶合劑等。矽烷偶合劑例如為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-乙氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油

氧基丙基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等。又，亦可以使用特開平 6-271833 號公報中所記載的多硫化物聚合物”硫醇 LP3”與 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷的反應所合成的末端三甲氧基矽烷變成之多硫化物聚合物當作矽烷偶合劑。可以使用 2 種以上的這些矽烷偶合劑。

此外，於本發明的硬化型組成物中，爲了改善硬化後的表面殘存黏性，可以添加特開 2000-178334 號公報中所記載的含有空氣可氧化之不飽和基的化合物。

作爲含有空氣可氧化之不飽和基的化合物，例如爲乾性油、二烯系化合物、乾性油的各種變性物等。具體地可以使用不飽和脂肪酸的混合的甘油三酸酯，碘價 130 以上的油脂(乾性油及魚油)。不飽和脂肪酸例如爲拓花酸、林德酸、青藤酸、抹香鯨酸、肉豆蔻油酸、鯊魚酸、岩芹酸、油酸、異油酸、鱈油酸、鯨油酸、厄里辛酸、鯊油酸、亞油酸、沙丁魚酸、桐酸、石榴酸、廿三酸、亞麻酸、十八碳-4,8,12,15-四烯酸、帕里拉油酸、花生浸烯酸、鰵魚酸、尹拉卡西拉酸、尼生酸等。具體地爲植物油的亞麻仁油、荏油、桐油、日本桐油、奧氣油、麻實油、椰子油、粗榧油、核桃油、蔥油、罌粟子油、向日葵油、大豆油、紅花油等。魚油的沙丁魚油、鱈青魚油、鱈油等。其以外爲魚油的鹼異構化所成的異構化油、蓖麻油的脫水化所成的脫水蓖麻油等。特佳的例子爲含有大量桐酸等的共軛酸型不飽和酸之桐油、奧氣油。

於本發明中，乾性油的添加量就相對於 100 重量份在 1 分

子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，較佳為 0.1~50 重量份。若添加量在 0.1 重量份以下，則缺乏黏性改良效果；若在 50 重量份，則從經濟上及臭氣方面而言係不宜的。

再者，於本發明中，含有空氣可氧化之不飽和基的化合物，於含活性氫的化合物與有機聚異氰酸酯化合物在異氰酸酯化合物過剩的條件下反應之際共存而合成時，可使在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物與含有空氣可氧化之不飽和基的化合物安定地存在著，故係特佳的。

依本發明，於在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑所成的硬化型組成物中，加入以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑及/或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑，視需要使用烴系可塑劑作為可塑劑，使用有機金屬化合物作為硬化觸媒，而可得到硬化型組成物，其適用為機械強度優良且阻氣性優良的高強度密封材。

(四)實施方式

以下藉由實施例來更詳細說明的硬化型組成物。

合成例 1

將 800 克由丙二醇加成環氧丙烷所得到的二官能性聚丙二醇(OH 值 55.3mgKOH/g)、87.7 克環氧氯丙烷及 1.0 克氯化錫五水鹽投入反應容器內，於 80~90℃攪拌 3 小時。再者，添加 887.7 克多硫化物聚合物(東麗·精密化學(股)製，商品名”硫

醇 LP55”)混合後，添加 76 克氫硫化鈉(純度 70%)，於 80°C 攪拌 2 小時。然後，添加 7.1 克檸檬酸的 50%水溶液，攪拌 15 分鐘然後脫水。再者，去除鹽，而得到硫醇含量 2.0 重量%、黏度 80 泊(25°C)的淡黃色透明聚合物。

實施例 1~4

於合成例 1 的聚合物中，配合表 1 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。將所得到的主劑置於 50°C 的恒溫槽內，評估表面狀態的變化，結果示於表 3 中。又，使 350 重量份該主劑混合 51 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.3 重量%)。用刮刀撈取所得到的混合物時，以成爲凝膠狀的時間當作可使用時間。又，以硬化物不附著於聚對酞酸乙二酯製片的時間當作不黏時間。同樣地對於 23°C 儲存 2 週及 4 週的主劑測量可使用時間及不黏時間。再者，硬化物硬度(JIS A 硬度)的測定結果係示於表 3 中。

比較例 1

於合成例 1 的聚合物中，配合表 2 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。將所得到的主劑置於 50°C 的恒溫槽內，評估表面狀態的變化，結果示於表 3 中。又，使 350 重量份該主劑混合 51 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.3 重量%)。以與實施例同樣方法所測量的可使用時間、不黏時間及硬化物硬度的測定結果係示於表 3 中。於比較例 1 中，將主劑儲

存在 23℃，則工作壽命顯著地由 40 分鐘縮短成 20 分鐘，儲存時造成硬化性的大變化。再者，主劑於 50℃ 儲存時，主劑表面上會產生結膜，且儲存時主劑狀態有大的變化。

表 1

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 酞酸二辛酯	56
填充劑 碳酸鈣	90
填充劑 碳黑	100-x
(商品名 沙馬庫司 MT N-990 白石鈣(股))	
填充劑 珍珠岩	x
(商品名 珍珠岩 B-409：三井金屬礦業(股))	
煤粉碎品	
(商品名 米聶拉魯普拉庫 325BA：白石鈣(股))	
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷	2
(商品名 SH6040：東麗道康寧矽酮(股))	

表 2

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 酞酸二辛酯	56
填充劑 碳酸鈣	90
填充劑 碳黑	100
(商品名 沙馬庫司 MT N-990：白石鈣(股))	
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷	2
(商品名 SH6040：東麗道康寧矽酮(股))	

表 3

	比較例 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
填充劑					
碳酸鈣	90	90	90	90	90
碳黑	100	90	75	90	75
珍珠岩	0	10	25	0	0
煤粉碎品	0	0	0	10	25
硬化性(分鐘)					
初期					
工作壽命	40	50	50	55	45
不黏	60	75	75	65	80
23°C 2 週					
工作壽命	25	45	45	55	40
不黏	45	55	65	65	85
23°C 4 週					
工作壽命	20	45	50	45	35
不黏	40	55	65	60	65
硬度(JIS A)					
23°C 1 日	43	45	47	43	43
23°C 7 日	44	47	46	45	42
主劑儲存安定性					
50°C 1 週	○	○	○	○	○
50°C 2 週	○	○	○	○	○
50°C 3 週	△	○	○	○	○
50°C 4 週	×	△	△	○	○

○：無變化 △：增黏 ×：表面結膜

實施例 5、6

於合成例 1 的聚合物中，配合表 4 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。用刮刀撈取所得到的混合物時，以成爲凝膠狀的時間當作可使用時間。又，以硬化物不附著於聚對酞酸乙二酯製片的時間當作不黏時間。再以所得到的混合物作爲被附著體，使用浮筒板玻璃，依 JIS A-5758 在室內(23℃)進行拉伸黏著性試驗。在 23℃ 7 日的保養條件下進行拉伸黏著性試驗，測量斷裂應力(N/cm²)、斷裂伸長率(%)。又，使用所得到的混合物來製作厚度 1mm 的片狀硬化物，依照 JIS K-7126 進行氫氣透過性試驗，測量氫氣透過係數。再者，製作同樣厚度的 1mm 片狀硬化物，依照 JIS K-7129 進行水蒸氣透過度試驗，測量透濕度。表 6 中顯示所得到的結果。實施例 5 的氫氣透過係數爲 1.81×10^{-15} ，實施例 6 的氫氣透過係數爲 2.57×10^{-15} 。

比較例 2

於合成例 1 的聚合物中，配合表 5 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。以與實施例同樣的方法測量可使用時間、不黏時間、斷裂應力、斷裂伸長率、氫氣透過係數、透濕度，測定結果示於表 6 中。比較例 2 的氫氣

透過係數為高到 3.26×10^{-15} ，阻氣性差，透濕度為 26 且水蒸氣阻擋性差。

表 4

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 芳香族烴 (商品名 “日石百索如 SAS-LH” 日本石油化學(股)製) 加氫聯三苯 (商品名 ”沙目艾司 900”新日本製鐵化學工業(股)製)	76
填充劑 碳酸鈣	210
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990 白石鈣(股))	100
填充劑 珍珠岩 (商品名 珍珠岩 B-409：三井金屬礦業(股))	10
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040：東麗道康寧矽酮(股))	2

表 5

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 DOP	56
填充劑 碳酸鈣	100
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990 白石鈣(股))	90
填充劑 珍珠岩 (商品名 珍珠岩 B-409：三井金屬礦業(股))	10
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040：東麗道康寧矽酮(股))	2

表 6

	比較例 2	實施例 5	實施例 6
可塑劑	DOP	芳香族烴	加氫聯三苯
硬化性(分鐘)			
初期			
工作壽命	55	30	30
不黏	70	55	50
H 型物性(23°C 7 日)			
斷裂應力(N/cm ²)	124	122	119
斷裂伸長率(%)	79	92	74
氫氣透過係數 (mol·m/m ² ·s·Pa)	3.26×10 ⁻¹⁵	1.81×10 ⁻¹⁵	2.57×10 ⁻¹⁵
透濕度(23°C 90%RH) (g·mm/m ² ·日)	26	17	19

實施例 7~9

於合成例 1 的聚合物中，配合表 7 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。用刮刀撈取所得到的混合物時，以成爲凝膠狀的時間當作可使用時間。又，以硬化物不附著於聚對酞酸乙二酯製片的時間當作不黏時間。再以所得到的混合物作爲被附著體，使用浮筒板玻璃，依 JIS A-5758 在室內(23°C)進行拉伸黏著性試驗。在 23°C 7 日的保養條件下進行拉伸黏著性試驗，測量斷裂應力(N/cm²)、斷裂伸長率(%)。同樣地對於 40°C 儲存 2 週及 4 週的主劑測量可使用時間、不黏時間、斷裂應力、斷裂伸長率。所得到的結果示於表 9 中。藉由添加珍珠岩，可抑制主劑在 40°C 儲存後的工作壽命之縮短。再者，藉由添加白碳、酸性白土，可抑制 H 型物性的斷裂伸長率之降低。

比較例 3

於合成例 1 的聚合物中，配合表 8 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。以與實施例同樣的方法測量可使用時間、不黏時間、斷裂應力、斷裂伸長率、其測定結果示於表 9 中。在比較例 3 中，將主劑儲存在 40℃，則工作壽命顯著地由 35 分鐘縮短成 15 分鐘，儲存時造成硬化性的大變化。再者，H 型物性的斷裂伸長率由 83%降低到 38%。

表 7

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 芳香族烴 (商品名 “日石百索如 SAS-LH” 日本石油化學(股)製)	76
填充劑 碳酸鈣	210
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990:白石鈣(股))	100
填充劑 珍珠岩 (商品名 珍珠岩 B-409:三井金屬礦業(股))	10
白碳 (商品名 西發奈特 M-1:水澤化學工業(股))	
酸性白土 (商品名 米茲凱司#300:水澤化學工業(股))	
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040:東麗道康寧矽酮(股))	2

表 8

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 芳香族烴 (商品名 “日石百索如 SAS-LH” 日本石油化學(股)製)	76
填充劑 碳酸鈣	210
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990:白石鈣(股))	110
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040:東麗道康寧矽酮(股))	2

表 9

	比較例 3	實施例 7	實施例 8	實施例 9
填充劑		珍珠岩	白碳	酸性白土
初期				
硬化性(分鐘)				
工作壽命	35	45	55	55
不黏	45	55	65	60
H 型物性(23°C 7 日)				
斷裂應力(N/cm ²)	128	114	87	99
斷裂伸長率(%)	83	93	104	101
主劑儲存 40°C 2 週				
硬化性(分鐘)				
工作壽命	15	40	70	65
不黏	40	50	90	80
H 型物性(23°C 7 日)				
斷裂應力(N/cm ²)	126	156	114	109
斷裂伸長率(%)	53	49	87	105
主劑儲存 40°C 4 週				
硬化性(分鐘)				
工作壽命	15	40	60	60
不黏	30	60	65	65
H 型物性(23°C 7 日)				
斷裂應力(N/cm ²)	115	124	105	112
斷裂伸長率(%)	38	30	72	89

實施例 10

於合成例 1 的聚合物中，配合表 10 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。使用所得到的混合物來製作長度 8 公分、寬度 3 公分、高度 1 公分的長方體硬化物，測量硬化物硬度(JIS A)。所得到的結果示於表 12 中。

實施例 11

於合成例 1 的聚合物中，配合表 11 中所示比例的可塑劑、填充劑和添加劑而得到主劑。使 500 重量份該主劑混合 50 重量份於聚丙二醇中加成伸二甲苯二異氰酸酯所得到的胺甲酸酯聚合物(異氰酸酯含量 5.4 重量%)。表 2 中顯示以與實施例 10 同樣的方法所測定的硬化物硬度(JIS A)。實施例 11 於 23°C 2 小時展現 10 以上的硬度，硬度展現性優良。

表 10

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 芳香族烴 (商品名 “日石百索如 SAS-LH” 日本石油化學(股)製)	76
填充劑 碳酸鈣	210
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990:白石鈣(股))	100
填充劑 酸性白土 (商品名 米茲凱司#300:水澤化學工業(股))	10
硬化觸媒 二正丁錫二月桂酸鹽	2
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040:東麗道康寧矽酮(股))	2

表 11

成分	比例(重量份)
合成例 1 的聚合物	100
可塑劑 芳香族烴 (商品名 “日石百索如 SAS-LH” 日本石油化學(股)製)	77.85
填充劑 碳酸鈣	210
填充劑 碳黑 (商品名 沙馬庫司 MT N-990:白石鈣(股))	100
填充劑 酸性白土 (商品名 米茲凱司#300:水澤化學工業(股))	10
硬化觸媒 三(乙醯丙酮)銻 (商品名 那西目銻:日本化學產業(股))	0.15
添加劑 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (商品名 SH6040:東麗道康寧矽酮(股))	2

表 12

	實施例 10	實施例 11
反應觸媒	錫 二丁基錫月桂酸鹽	銻 三(乙醯丙酮)銻
硬化物硬度(JIS A)		
23°C 2 小時	×	17
3 小時	4	25
4 小時	8	30
5 小時	13	31
6 小時	15	32
1 日	32	37
7 日	40	41

產業上的利用可能性

本發明的硬化型組成物不僅具有良好的主劑儲存安定性，而且在主劑儲存後亦具有良好的硬化性，硬化後的硬化物的機械强度高，而且具有充分的斷裂強度、硬度及阻氣性，故可廣泛利用為多層玻璃或車輛用窗框等的密封材。再者，本發明的硬化型組成物亦適用為建築密封材、黏著劑、塗覆劑等。

肆、中文發明摘要

一種硬化型組成物，包含在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，更包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑。其具有優良的主劑儲存安定性，在主劑儲存後亦具有良好的硬化性，而成為具有充分的斷裂強度、硬度及阻氣性之硬化物，故係適用為多層玻璃、車輛用窗框等的密封材。

本發明的硬化型組成物較佳為藉由使用烴系可塑劑和有機金屬化合物，而能更成為機械強度和阻氣性優良的高性能硬化型組成物。

伍、英文發明摘要

A hardening composition comprises a polymer having two or more thiol groups within one molecule, a compound having two or more isocyanate groups within one molecule, and a carbon black, and further comprises a filler having silicic acid or silcate as main component, or an organic filler having pulverized coal as main component. The hardening composition may form a hardened product having good storage stability of main agent, good hardenability after the storage of the main agent, sufficient breaking strength, hardness and gas barrier properties, and thus is suitable as the sealing material for multi-layer glass and window frame of automobile.

Preferably, the hardening composition according to the present invention can be a high performance hardening composition having excellent mechanical strength and gas barrier property by using a hydrocarbon-based plasticizer and an organic metallic compound.

拾、申請專利範圍

1. 一種硬化型組成物，包含在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物、在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物及碳黑，更包含以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑或以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中含有以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑及以煤粉碎物作為主成分的有機填充劑。
3. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中該以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑係珍珠岩、白碳或酸性白土。
4. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之異氰酸酯基與在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物之硫醇基的莫耳比(異氰酸酯基/硫醇基)係 0.5~4.0。
5. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中就相對於 100 重量份在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，碳黑係 20~200 重量份。
6. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中就相對於 100 重量份在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，以矽酸或矽酸鹽作為主成分的填充劑係 0.5~50 重量份。
7. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中就相對於 100

重量份在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，以媒粉碎物作為主成分的有機填充劑係 0.5~150 重量份。

8. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其中就相對於 100 重量份在 1 分子中含有 2 個以上硫醇基的聚合物與在 1 分子中含有 2 個以上異氰酸酯基的化合物之合計量而言，烴系可塑劑係 10~100 重量份。
9. 如申請專利範圍第 1 項之硬化型組成物，其包含有機金屬化合物。

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：