

# 公告本

316919

申請日期	84. 9. 20.
案 號	84109870
類 別	C08L 75/00, C09J 175/00, 175/04

316919

A4  
C4

Int.·Cl<sup>6</sup> (以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含飽和烴多元醇之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑
	英 文	"POLYURETHANE SEALANTS AND ADHESIVES CONTAINING SATURATED HYDROCARBON POLYOLS"
二、發明 創作人	姓 名	大衛·約翰·聖克賴爾
	國 籍	美國
	住、居所	美國德州休斯頓市金斯伯利路13831號
三、申請人	姓 名 (名稱)	荷蘭商規殼國際研究所
	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特命30號
	代 表 人 姓 名	瓊安尼斯·亞特·凡·朱帝芬

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

316919

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 1994.9.29 案號： 315166 ， 有 無主張優先權

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

## 五、發明說明(1)

本發明係關於可用作密封劑與黏著劑之聚胺甲酸酯組成物，尤其針對壓感或層合應用之黏著劑。

以聚異氰酸酯與羥基化聚丁二烯之反應為基礎而得之聚胺甲酸酯組成物已知可用作金屬與塑膠之黏著劑、密封劑與塗覆劑。在傳統聚胺甲酸酯之密封劑與黏著劑中，聚異氰酸酯與多羥基化聚丁二烯，以官能基(NCO:OH)之相近化學計量比例進行反應。由於多羥基化聚丁二烯高分子係未飽和，以其為基礎之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑之耐久性有限。據知，耐久性可藉由氫化多羥基化聚丁二烯之使用而加以改善。然而，以飽和多羥基化聚丁二烯為基礎之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑，其黏性與剝除強度通常不佳。

本發明之一項目的在於提供一種飽和多羥基化聚丁二烯為基礎之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑，其具有改善之黏性和剝除強度。

本發明係關於聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑，尤指壓感性黏著劑與層合用黏著劑，其包含一聚異氰酸酯和一飽和多羥基化聚二烯。該密封劑與黏著劑包含飽和聚二烯類聚合物，其中之一部分藉由至少位於該聚合物分子兩端之羥基反應成網狀結構，使其成為負載關係(load bearing)，而其中之一部分藉由僅位於一端之羥基反應成網狀結構，使其成為非負載關係(non-load bearing)此可經下述步驟完成：1)將具有至少兩個羥基之飽和聚二烯聚合物，與實質上低於化學計量(NCO/OH<<1.0)之異氰酸酯反應，或2)使化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(2)

學計量(NCO/OH接近1.0)之聚異氰酸酯、飽和單羥基化聚二烯，以及飽和多羥基化聚二烯進行反應。該密封劑與黏著劑較諸傳統聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑，具有明顯改善之黏性與剝除強度。

以聚異氰酸酯和飽和多羥基化聚二烯聚合物所製得之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑，其黏性與剝除強度藉由將僅以其一端附著於交聯密封劑或黏著劑網上之飽和聚二烯聚合物併入而獲明顯改善。此結果之達成可經由使一聚異氰酸酯與一低於該異氰酸酯化學計量(NCO/OH $\ll$ 1)之飽和二羥基化聚二烯反應，或使一聚異氰酸酯與一約等於聚異氰酸酯化學計量(NCO/OH約為1)之飽和二羥基化聚丁二烯與飽和單羥基化聚丁二烯之混合物反應。

用於本發明中之聚異氰酸酯可為脂肪族或芳香族之聚異氰酸酯，或兩者之混合物。一般較佳使用脂肪族聚異氰酸酯，因為其較諸芳香族聚異氰酸酯，可得較淡顏色，較好耐久性之密封劑與黏著劑。由於飽和羥基化聚二烯之每一分子通常具有1或2個羥基官能基，故該異氰酸酯須具有多於2之官能基，以確保該聚胺甲酸酯密封劑或黏著劑組成物可交聯成一黏著體。典型上，聚異氰酸酯之每一分子具有3個或以上之異氰酸酯(NCO)基官能基。然而，亦可將雙官能基或單官能基之異氰酸酯與多官能基異氰酸酯合併使用。

適合之芳香族多官能基異氰酸酯實例有1,2,4-苯三異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯(Mondur MR ex Miles)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(3)

、甲苯二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之加成物(Mondur CB-60 ex Miles)。適合之脂肪族多官能基異氰酸酯實例有異佛爾酮二異氰酸酯之異三聚氰酸酯(Desmodur Z-4370 ex Miles)與己烷二異氰酸酯之異三聚氰酸酯(Desmodur N-3390 ex Miles)。Desmodur Z-4370被發現對本發明而言為特別有效之三異氰酸酯，因為其具有與本發明飽和多羥基化聚二烯聚合物之極佳相容性。可得澄清、無色之密封劑與黏著劑，具有優異之黏性與剝除力，即使於日光之曝曬下，亦具良好之耐久性。

雖然具有3個或以上NCO官能基之異氰酸酯為該聚異氰酸酯固化劑之主要成分，但亦可使用少量之二異氰酸酯及單異氰酸酯。適合之二異氰酸酯有甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯及己烷二異氰酸酯。適合之單異氰酸酯有甲苯異氰酸酯、苯基異氰酸酯、環己基異氰酸酯。

聚異氰酸酯之加成物亦可用於本發明中。其典型上係將二異氰酸酯封端於聚氧化丙烯之二元醇或三元醇上，或封端於聚己內酯之二元醇或三元醇上。

經阻斷之聚異氰酸酯亦可用於本發明中，而改善加工處理。經阻斷之聚異氰酸酯同於以上所討論之聚異氰酸酯，唯一的不同在於該NCO官能基已與一加熱時會去除阻斷而再生異氰酸官能基之分子反應。典型之阻斷劑(blocking agent)為低分子量醇，如辛醇。因該NCO官能基被阻斷，故該異氰酸酯與該飽和烴基化聚二烯聚合物可加以混合，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

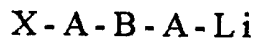
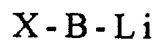
訂

裝

## 五、發明說明(4)

並用作一非反應性密封劑或黏著劑。使用後，將該受阻斷之密封劑或黏著劑加熱以釋出該阻斷劑，並再生可於其後與該飽和烴基化聚二烯反應之異氰酸酯官能基，使該密封劑或黏著劑交聯為一黏著體。

該飽和單羥基化與多羥基化聚二烯聚合物藉由共軛二烯烴(如丁二烯或異戊二烯)與鋰起始劑之陰離子聚合而合成，該等方法步驟見於美國專利號4,039,593、Re. 27,145及5,376,745。聚合反應以一單鋰、雙鋰或多鋰起始劑開始，其係於每一鋰位置建立一個活聚合物主鏈。含共軛二烯烴之單鋰活聚合物結構係為：



其中B代表一或多個共軛二烯烴(如丁二烯或異戊二烯)之聚合單位，A代表一或多個乙烯基芳香族化合物(如苯乙烯)之聚合單位，而X係單鋰起始劑(如二級丁基鋰)之官能基化或非官能基化殘基。B亦可為共軛二烯烴與乙烯基芳香族化合物之共聚物。

該陰離子聚合係於一有機溶劑之溶液中進行，典型上為如己烷、環己烷或苯之類有機溶劑，惟如四氫呋喃之極性溶劑亦可使用。當該共軛二烯烴為1,3-丁二烯，且當該所得聚合物將被氫化時，在環己烷之類碳氫溶劑中之丁二烯陰離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(5)

子聚合一般以結構改質劑(如乙醚或乙二醇二甲醚(1,2-二乙氧基乙烷))控制，而得所欲量之1,4-加成。如Re 27,145中所述，聚合物或共聚物中丁二烯之1,2-加成程度會影響氫化後之黏度與彈性。

在一氫化聚丁二烯聚合物中低黏度和高溶解度間之最適平衡係發生於60/40比例之1,4-丁二烯/1,2-丁二烯。以丁二烯微結構可藉由於含約6%體積濃度乙醚或約1000 ppm乙二醇二甲醚之環己烷中，於50°C聚合期間達成。當異戊二烯為所使用以製造該氫化聚二烯聚合物之單體時，此不成問題，故聚合可在不含任何改質劑之純烴溶劑中進行。該氫化聚合物於最終黏著劑中具改善之熱安定性和耐候性。

陰離子聚合通常藉由加入水以移除氫氧化鋰形成之鋰或加入醇(ROH)以移除烷化鋰(LiOR)形式之鋰而終止。若欲將一終止羥基置於該聚二烯聚合物之該端上，該活聚合物鏈必須於終止反應前與一官能基化試劑(較佳為環氧乙烷)反應。

該較佳之多羥基化聚二烯聚合物係具有兩個羥基者，每一個位於該聚合物之每一端。此聚合物可利用一雙鋰起始劑製造，例如兩莫耳二級丁基鋰與1莫耳二異丙基苯反應形成之化合物。該雙起始劑用以於一含90%w環己烷和10%w乙醚之溶劑中，使丁二烯聚合。雙起始劑與單體之莫耳比決定了該聚合物之分子量。然後將該聚合物以2莫耳環氧乙烷封端，並以2莫耳甲醇終止反應，而得所欲二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(6)

羥基聚二丁烯。

該飽和二羥基聚二烯亦可利用一含羥基之單鋰起始劑製造，該羥基以矽烷基醚之形式被阻斷。聚合步驟之細節可見於美國專利號5,376,745中。適合之起始劑為羥基丙基鋰，其中羥基以三級丁基二甲基矽烷基醚之形式加以阻斷。該單鋰起始劑可用以於碳氫或極性溶劑中聚合異戊二烯或丁二烯。起始劑對單體之莫耳比決定了該聚合物之分子量。然後，該活聚合物被1莫耳之環氧乙烷封端，並以1莫耳甲醇終止反應，而得單羥基聚二烯聚合物。然後將該矽烷基醚於水存在下，以酸催化切割方式移除，而得所欲二羥基聚二烯聚合物。

多羥基化聚二烯聚合物可利用類似技術製得。多官能基鋰起始劑可由二級丁基鋰與二異丙基苯，以少於2:1之莫耳比反應而得。然後，這些多鋰起始劑可用以於溶劑中聚合丁二烯。該活聚合物接著被環氧乙烷封端，並以甲醇終止反應，而得多羥基化聚二烯聚合物。或者，該被保護之單鋰起始劑可用以聚合丁二烯或異戊二烯。該活聚合物可與一多官能基耦合劑耦合，然後移除該阻斷劑，再生該羥基。一種如甲基三甲氧基矽烷之類之三官能基耦合劑可製得一三羥基聚二烯聚合物。一種如四氯化矽之類之四官能基耦合劑可製得一四羥基聚二烯聚合物。一種如二乙烯基苯之增長耦合劑可得一多羥基聚二烯聚合物，每一聚二烯聚合物可具有至多20個羥基。

本發明之單羥基化聚二烯聚合物最佳以一單鋰起始劑(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(7)

較佳為二級丁基鋰)製得。該單鋰起始劑用以於一適當溶劑中聚合異戊二烯或丁二烯。該活聚合物被封端(較佳以環氧乙烷),並被終止(較佳以甲醇),而得所欲單羥基聚二烯聚合物。

本發明之羥基化聚二烯聚合物被氫化,使該羥基化聚二烯聚合物中至少90%,較佳至少95%之碳-碳雙鍵變成飽和。這些聚合物與共聚物之氫化可以多種不同之已經良好樹立之方法進行,包括在如阮尼鎳(Raney Nickel)之類催化劑、如鉑之類貴金屬、可溶過渡金屬催化劑與鈦催化劑之存在下氫化,如美國專利號5,039,755中所述。尤佳之催化劑為2-乙基己酸鎳與三乙基鋁。

本發明之羥基化聚二烯聚合物較佳利用異戊二烯或丁二烯製造。該聚異戊二烯聚合物可具有任何微相結構,從幾乎全部為1,4-異戊二烯加成至幾乎全部為3,4-異戊二烯加成。為了使黏度最小,應使1,4-異戊二烯之微相結構儘可能高。在實際之聚合條件下,可快速達到約90%之1,4-異戊二烯含量。該聚丁二烯聚合物必須具有不少於40%之1,2-丁二烯加成,因為氫化後,若該聚合物含少於40%之1,2-丁二烯加成,則其於室溫下將變成蠟般固體。該1,2-丁二烯含量可高達100%。然而,為了使黏度最小,該1,2-丁二烯含量應介於約40與60%之間。若需要,可使用異戊二烯與丁二烯之共聚物,亦可使用具有乙烯基芳香族化合物(如苯乙烯)之共聚物。這些共聚物可為無規則、組成遞變或嵌段共聚物。此二烯微結構係於氫仿中,以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(8)

C<sup>13</sup>核磁共振儀(NMR)測定。

本發明之羥基化聚二烯聚合物具有500與20,000間之羥基當量重，較佳為1000至15,000間，最佳為2000及10,000間。因此，對單羥基聚二烯聚合物而言，適合之峰值分子量介於500與20,000間。就二羥基聚二烯聚合物而言，適合之峰值分子量介於1000與40,000間。就三羥基聚二烯聚合物而言，適合之峰值分子量介於1500與60,000間，以此類推，可推及每一分子具有甚大羥基數之聚二烯聚合物。在較低之分子量範圍以下，成本變成令人望之卻步之高，因為聚合起始劑之成本甚高。在較高分子量範圍以上，黏度變成有些高，而使黏著劑之混合與應用困難，且於如此高之羥基當量下，很難達到所欲之聚胺甲酸酯化學。此處所酯之峰值分子量係由凝膠體滲透層析(GPC)方法測得之峰值分子量，其以已知峰值分子量之聚丁二烯標準物加以校正。該GPC分析之溶劑為四氫呋喃。

用於本發明中之多羥基化聚二烯聚合物具有傳統應用之用處，如美國專利號4,242,468中所述之聚胺甲酸酯塗料。然而，本發明包括該多羥基化聚二烯聚合物之使用，以製得改良之密封劑，壓感性黏著劑和層合用黏著劑，其具有僅以一端附著於該交聯聚胺甲酸酯網狀結構之飽和聚合物分子。

在第一實施例中，該密封劑或黏著劑包含官能基度2.2至10之聚異氰酸酯，以及一峰值分子量從約1000到約40,000之飽和二羥基化聚二烯，而異氰酸酯對羥基之比例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(9)

(NCO/OH)本質上小於化學計量(從0.7:1至0.3:1)。

在第二實施例中，該密封劑或黏著劑包含與第一實施例中者相同之聚異氰酸酯與相同之飽和二羥基化聚二烯聚合物。然而，該密封劑或黏著劑亦包含一飽和單羥基化聚二烯聚合物，其NCO:OH官能基度比近於化學計量(從0.9:1至1.1:1)。該單羥基化聚二烯對二羥基化聚二烯之比例範圍從85:15至25:75。

本發明密封劑與黏著劑之基本成分為聚異氰酸酯和該飽和羥基化聚二烯聚合物。然而，該密封劑與黏著劑可包含很多其他成分，如下所述。

芳香族聚異氰酸酯硬化劑通常具足夠之反應性，其可在大氣溫度下快速硬化該多羥基化聚合物，而不需催化劑。然而，已知脂肪族聚異氰酸酯反應性較小，因此通常須於該密封劑或黏著劑配方中加入催化劑以增加反應速率。文獻中有很多已知之催化劑可增進異氰酸酯/羥基反應。一種尤佳之催化劑為二月桂酸二丁基錫(DABCO® T-12，來自Air Products)。催化劑之使用濃度為0.05至0.5%w。

數個實例將顯示該具有黏性、黏著力及支持力之黏著劑，可僅使用聚異氰酸酯和飽和羥基化聚二烯聚合物而製得。然而，實例中亦顯示支持力可以低分子量二醇加強聚胺甲酸酯之黏著力而獲改進。適合之強化二醇亦熟知於聚胺甲酸酯之文獻中，如乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇等等。尤佳之強化二醇為2-乙基-1,3-己二醇(PEP-Diol)，因為其與本發明黏著劑之相容性特佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 (10)

本發明之材料提供一種密封劑或黏著劑配方寬度，使各種不同成分與本發明之聚合物相結合，而得具適當性質組合(如黏著力、內聚力、耐久性、低成本等)之產物，以適於特殊之應用(包括壓感性黏著劑、接觸黏著劑、層合用黏著劑、組裝黏著劑、建築物密封劑與防漏劑、自動車密封劑、罐頭密封劑等)。因此，一適合之配方可僅包含本發明之聚合物與該硬化劑。然而，在很多密封劑或黏著劑應用中，適合之配方亦包含樹脂、塑化劑、填料、溶劑、安定劑及如瀝青等其他成分之各種不同組合。以下為幾種黏著劑成分之典型配製實例。

在一些配方中，可能需要加入與該聚合物相容之黏著促進或增黏樹脂。一般之增黏樹脂為胡椒烯(piperylene)與2-甲基-2-丁烯之二烯烯類共聚物，軟化點為95°C。此樹脂為商標名Wingtack® 95所市售，且以60%胡椒烯、10%異戊間二烯、5%環戊二烯、15% 2-甲基-2-丁烯與10%二聚體之陽離子聚合製備，如美國專利號3,577,398中所述。其他增黏樹脂亦可被使用，其中該樹脂共聚物包含20-80重量百分比之胡椒烯與80-20重量百分比之2-甲基-2-丁烯。該等樹脂一般所具有之環形及球形軟化點，以ASTM方法E28所測得者約為80°C及115°C間。

芳香族樹脂亦可用作增黏劑，只要其可與配方中所使用之特殊聚合物相容。一般而言，這些樹脂亦應具有80°C及115°C間之環形與球形軟化點，雖然亦可使用具有高及低軟化點之芳香族樹脂混合物。可用之樹脂包括香豆酮-茛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(11)

樹脂(coumarone-indene resins)、聚苯乙烯樹脂、乙烯基甲苯- $\alpha$ 甲基苯乙烯共聚物與聚萜樹脂。

其他亦可用於本發明組分之黏著促進樹脂包括氫化松香(rosin)、松香酯、多萜類、萜酚(terpenephenol)樹脂、及聚化混合烯類、低軟化點樹脂和液態樹脂。一液態樹脂之實例為Adtac<sup>®</sup> LV樹脂，來自Hercules公司。為得到良好熱一氧化與色彩安定性，較佳之增黏樹脂為飽和樹脂，如氫化二環戊二烯樹脂(如Exxon所製之Escorez<sup>®</sup> 5000系列樹脂)或氫化聚苯乙烯或聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯樹脂(如Hercules所製之Regalrez<sup>®</sup>樹脂)。所使用黏著促進樹脂之量可於每百分橡膠(phr)中0份重量至400份重量間變化，較佳為0~300 phr，最佳為0~150 phr。特殊增黏劑之選擇，大抵視個別組成物中所用特定聚合物而定。

該聚胺甲酸酯組成物亦適用於製造通常表現出黏著劑功能並維持兩面間黏著之密封劑。在建構架構中，該兩面通常為木頭對木頭、玻璃對木頭、玻璃對金屬等。就自動車密封劑而言，該等面通常為金屬對金屬、金屬對玻璃、金屬對塑膠等。該密封劑必須於該兩面相對於彼此稍微移動時，保持其黏合性。黏著與內聚彼此密切相關。過度之黏著會導致內聚失敗，而過度之內聚會導致黏著失敗。

本發明之組成物可包含塑化劑，如傳統橡膠化合物中所用之油。橡膠混合油熟知於此技藝中，並包含高飽和含量油與高芳香族含量油。較佳之塑化劑為高度飽和油(如Tufflo<sup>®</sup> 6056與6204油，Arco公司所製)以及處理油(如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(12)

Shellflex® 371油，Shell公司所製)。本發明中所使用橡膠混合油之量可於0~500 phr中變化，較佳為0~100 phr，最佳為0~60 phr。

本發明配方中可使用之填料種類很廣。適合之填料包括碳酸鈣、石灰、滑石、氧化鋅、二氧化鈦、氧化矽等。填料之量通常在0~800 phr之範圍內，視所使用填料之型式與所欲配方之應用而定。較佳之填料為矽氧化物與二氧化鈦。該填料應徹底乾燥，以使吸收之水氣不致干擾聚異氰酸酯與飽和多羥基化聚二烯聚合物之反應。

此領域已知之安定劑亦可併入該組成物中。其可於該密封劑或黏著劑之生命週期中保護其對抗如氧氣、臭氣及紫外光照射。其亦可於升溫處理期間抵抗熱氧化降解而提供安定化作用。干擾胺基甲酸酯硬化反應之抗氧化劑與UV抑制劑應被避免。較佳之抗氧化劑為如丁基化羥基甲苯之類之立體障礙酚基化合物。較佳之UV抑制劑為如苯并三唑(benzotriazole)之類化合物之UV吸收劑。配方中安定劑之量係大受產品之所欲應用影響。若處理與耐久性之要求不大，配方中安定劑之量不超過1 phr。若黏著劑於高溫下混合，或若產品必須於使用時存留多年，則安定劑濃度可能多達10 phr。

若該密封劑或黏著劑將從溶劑溶液中使用，該配方必須溶解在一溶劑或溶劑之混合物中以控制黏度。較佳之溶劑為脂肪族及芳香族烴溶劑。適合之脂肪族溶劑有己烷、石油腦或礦油精。適合之芳香族溶劑有甲苯與二甲苯。亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(13)

使用氧化之溶劑，如醚類、酯類及酮類，但醇類必須避免，因為其會干擾該聚異氰酸酯與飽和羥基化聚二烯聚合物之反應。該等溶劑必須為胺基甲酸酯級，低水含量之溶劑。配方中溶劑之量視黏度需求與配方中特定之聚合物而定。然而一般而言，若該黏著劑配製有經保護之異氰酸酯，且將於升溫中混合與使用，則配方中可能不需要任何溶劑。然而，若該黏著劑將於室溫下，以二成分產物噴灑，則溶劑可能需多達配方中之50%w。

本發明之飽和羥基化聚二烯聚合物亦可與其他聚合物混合，以改良如比黏著性(specific adhesion)之某些特性。此種聚合物一般為包含聚醯胺、聚胺甲酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯基酯類聚合物、聚砜、聚碳酸酯與聚酯之縮合聚合物，包含那些聚內酯之類之分子中具有再生酯鏈者，以及那些聚烯丙基丙烯酸酯之類者，包括聚烯對酞酸酯，具有由二羧酸與二醇聚縮合所形成之結構。

在最佳之實施例中，當具有官能基數3之聚異氰酸酯與一平均分子量從4000至20,000之飽和二羥基化聚二烯和一平均分子量從2000至10,000之飽和單羥基化聚丁二烯之混合物反應時，可製得一壓感性之黏著劑或層合用黏著劑。NCO:OH官能基度之比例近於化學計量(從0.9:1至1.1:1)，且單羥基化聚丁二烯對二羥基化聚丁二烯之比例範圍從75:25到50:50。

所有以本發明聚合物為基礎之聚胺甲酸酯包含此處所述各種不同配製成分之某種組合。無法對於使用何種成分提

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明(14)

供固定之規則。熟習之配方人員會選擇特定之成分型式，並調整其濃度，而確實得到任何特定黏著劑或密封劑應用組成物中所需之特性組合。

本發明之較佳黏著劑組成物可藉由於升溫(較佳為50°C與200°C間)中混合該等成分而製備，直到得到一均相之混合物，通常少於3小時。各種混合之方法為此領域者所熟知，且任何可產生均相混合物之方法均令人滿意。然後，所得組成物可用於廣泛種類之應用。或者，該等成分可混合於一溶劑中。

本發明之黏著劑組成物可用作層合用黏著劑、壓感性黏著劑、束縛層、熱熔膠、含溶劑之黏著劑及含水之黏著劑，其中水於硬化前被移除。該黏著劑可僅包含該交聯之聚合物，或一般而言，包含一大部分之聚合物與其他已知黏著劑組成物成分之經調配組成物。

本發明之黏著劑組成物尤其適用於層合用黏著劑，尤其當將極性聚合物之膜或箔層合至如聚乙烯或聚丙烯之聚烯類膜時。層合用黏著劑用以將非相似膜結合在一起，以製得性質優於該等膜單獨之一者之層合物。用於食品包裝之層合物膜實例有PVDC塗覆之聚酯膜層合至聚乙烯膜，而鋁箔層合至聚丙烯膜。典型上，將層合用黏著劑用於該等膜之一，於需要時加熱該塗覆膜以蒸發黏著劑中之溶劑或水，而第二膜被層合至該黏著劑。一令人滿意之層合用黏著劑將使該層合物具有足夠之初始處理完整性。該最終結合強度可持續一星期以發展，且其強度通常足以使膜在黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

## 五、發明說明 (15)

著劑失效前破裂。

本發明之黏著劑組成物亦特別適用於壓感性黏著劑 (PSA's)。PSA's 為使用中度壓力時，可瞬間黏合至基板上之黏著劑。PSA's 用於極多種之應用中，範圍從包裝與護罩用之膠帶，至標註與裝飾用之標籤，至保健產品，如醫藥器材用之可棄式尿布及固定器。溶劑中、水中、或熱熔式黏著劑通常用於紙張或膜支撐物上。該黏著劑於必要時加熱，以蒸發溶劑或水。然後，自行纏繞於釋放塗覆支撐物上成爲一膠捲，或層合至一片釋放紙，並模切爲一標籤。

在下述實例中，所有黏著劑於乾甲苯中以 60%w 之固體含量混合。該等黏著劑以一手術刀加至 0.001 吋厚之聚酯膜上，並於 25°C 乾燥 / 凝固 7 天。乾黏著劑之膜厚度爲 0.001 吋。測試方法通常爲 Pressure Sensitive Tape Council (PSTC) 或 American Society for Testing Materials (ASTM) 之標準步驟。滾球黏性 (Rolling Ball Tack) 爲具有標準初速之鋼球於該黏著劑膜上滾動之距離 (公分) (PSTC 測試號第 6 號)。Polyken 探針黏性係將一鋼製探針由與該黏著劑之接觸中抽出，所需之力 (克) (ASTM D-2979)。180° 剝除係將黏著劑由一鋼板上剝離所需之力 (每吋寬度之磅數) (PSTC 測試號第 1 號)。對鋼或牛皮紙之支持力係將一標準面積 (1 × 1 吋) 之膠帶，於一標準負載下 (1 公斤)，剪切式由一標準測試表面上拉起所需之時間 (分鐘) (PSTC 測試號第 7 號)。對 Mylar 之 SAFT 以 1 公斤重之 1 × 1 吋 Mylar 對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (16)

Mylar重疊連接處量測。SAFT測得之溫度，在溫度以每小時 $22^{\circ}\text{C}$ 之速率升高之烘箱中、負載存在下，該重疊剪切組裝失效。字母C之測試結果代表失敗之機構為黏著體本身之黏合分裂。字母A之測試結果代表黏著劑與基板間介面之黏著失敗。

本發明將以下述實例進一步說明，其包含製造具飽和多元羥基化聚二烯之黏著劑或密封劑而言，申請人所知之最佳模式。此等實例不欲用以將本發明限制於特定實施例，雖然每一實例可支持一申請人所主張可准專利發明之申請專利範圍。

### 實例1

每一分子具有約兩個末端羥基之線性氫化丁二烯二元醇聚合物，其峰值分子量為4000，1,2-加成為43%，其係由Shell化學品公司得到，標為HPVM 2201。此聚合物於 $25^{\circ}\text{C}$ 為相當稠之液體，但稍微升溫後則流動快速( $60^{\circ}\text{C}$ 時黏度為20 poise)。

此氫化聚丁二烯二元醇用於三種聚胺甲酸酯壓力黏著劑中，其中該NCO/OH比例於0.35至0.65間變化。這些黏著劑之性質示於表一中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (17)

表 一

成分 %w	1A	1B	1C
HPVM 2201二醇	41.7	41.2	40.7
DESMODUR Z-4370	2.8	4.0	5.1
DABCO T-12	0.003	0.004	0.005
二甲苯	55.5	54.9	54.2
NCO/OH	0.35	0.5	0.65
<u>性質</u>			
滾球黏性 cm	--	3	10
Polyken探針黏性 gm	--	570	230
180° 剝除 pli	--	1.3 C	<0.1 A
支持力 min			
對鋼1x1吋 2kg	--	<1 C	>2900
對牛皮紙1x1吋 2kg	--	<1 C	>1 A
SAFT, °C			
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	--	28 C	110 C
對牛皮紙1x1吋 1kg	--	24 A	24 A

1A並未測試任何性質，因其具膠黏性，且交聯密度太低而無法作為有用之黏著劑。此實例顯示此聚胺甲酸酯PSA中HPVM 2201之最佳NCO/OH比例為近於0.6 : 1之NCO : OH。

實例 2

每一分子具有約兩個末端羥基，峰值分子量約為2000，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明 (18)

1,2-加成約為85%之線性氫化丁二烯二元醇聚合物，從Mitsubishi公司得到，其使用之商標為POLYTAIL HA。此聚合物於25°C下為相當稠之液體，但於升溫下流動快速(60°C時黏度為40 poise)。

此氫化聚丁二烯二元醇用於三種聚胺甲酸酯壓力黏著劑中，其中NCO/OH之比例於0.35至0.65間變化。其性質示於表二中。

表 二

成分 %w	2A	2B	2C
POLYTAIL HA 二醇	40.6	39.7	38.9
DESMODUR Z-4370	5.2	7.3	9.2
DABCO T-12	0.005	0.007	0.009
二甲苯	54.2	53.0	51.9
NCO/OH	0.35	0.5	0.65
<u>性質</u>			
滾球黏性 cm	2	6	31
Polyken探針黏性 gm	800	400	290
180° 剝除 pli	2.2 C	2.9 A	1.1 A
支持力 min			
對鋼1x1吋 2kg	1 C	>2900	>1400
對牛皮紙1x1吋 2kg	<1 C	5 A	20 A
SAFT, °C			
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	28	72	74
對牛皮紙1x1吋 1kg	24	46	37

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 (19)

結果顯示聚胺甲酸酯 PSA 中 POLYTAIL HA 之最佳 NCO : OH 比例為約 0.45 : 1 之 NCO : OH。

實例 3

實例 1 所得之結果建議進一步改善 NCO : OH 比例之必要，以製備改善之壓力敏感黏著劑。因此，示於表三中之配方被製備並測試。

表 三

成分 %w	3A	3B	3C
HPVM 2201 二醇	41.2	41.0	40.8
DESMODUR Z-4370	4.0	4.3	4.7
DABCO T-12	0.004	0.004	0.005
二甲苯	54.9	54.7	54.5
NCO/OH	0.5	0.55	0.6
<u>性質</u>			
滾球黏性 cm	2.5	3.5	4.7
Polyken 探針黏性 gm	530	520	490
180° 剝除 pli	2.5 C	0.7 A	0.7 A
支持力 min			
對鋼 1x1 吋 2kg	2 C	5 C	1500 A
對牛皮紙 1x1 吋 2kg	1 C	2 C	3000 A
SAFT, °C			
對 Mylar 聚酯薄膜 1x1 吋 1kg	31 C	39 C	83 C
對牛皮紙 1x1 吋 1kg	28 A	33 A	65 A

## 五、發明說明 (20)

這些結果繼續顯示此聚胺甲酸酯PSA中HPVM 2201之最佳NCO:OH比例為約0.6:1之NCO:OH。

實例 4

實例1與3之結果用以製備改良之壓力敏感黏著劑，其加入表四中所示之2-乙基-1,3-己二醇(PEP-二醇)。

表 四

成分 %w	4A	4B	4C
HPVM 2201 二醇	36.3	29.3	21.6
PEP-二醇	0.3	0.8	1.2
DESMODUR Z-4370	4.3	4.7	1.2
DABCO T-12	0.004	0.005	0.005
二甲苯	59.1	65.2	72.0
NCO/OH	0.5	0.5	0.5
<u>性質</u>			
滾球黏性 cm	3.5	520	25
Polyken探針黏性 gm	620	520	280
180° 剝除 pli	2.3 C	0.8 A	0.3 A
支持力 min			
對鋼1x1吋 2kg	3 C	26 C	>5000
對牛皮紙1x1吋 2kg	.5 C	3 C	600 A
SAFT, °C			
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	35 A	45 C	>168
對牛皮紙1x1吋 1kg	28 A	35 A	45 A

五、發明說明 (21 )

這些實驗結果證明 PEP-二醇在增強聚胺甲酸酯 PSA 上有效，因為其改變了剝除測試中黏合失敗對黏著失敗之失敗機構，且增加了支持力與 SAFT。

實例 5

僅於分子一端具有一羥基、峰值分子量為 3000，1,2-加成為 43% 之線性氫化聚丁二烯單醇聚合物由 Shell 化學品公司得到，標為 HPVM 1201。此聚合物於 25°C 下為相當稠之液體，但於升溫下流動快速 (60°C 下之黏度為 12 poise)。

壓感性黏著劑由實例 1 之二元醇 HPVM 2201 與此單醇 HPVM 1201 所製備，其中該 NCO : OH 比例維持於 1:1，且單醇 : 二醇之比例變化示於表五中。

表 五

<u>成分 %w</u>	<u>5A</u>	<u>5B</u>	<u>5C</u>	<u>5D</u>
HPVM 2201 二醇	39.7	26.8	13.6	-
HPVM 1201 單醇	13.2	26.8	40.7	54.9
DESMODUR Z-4370	10.0	9.1	8.2	7.3
DABCO T-12	0.010	0.009	0.008	0.007
二甲苯	37.0	37.3	37.5	37.8
甲醇 : 二醇	25:75	50:50	75:25	100:0
<u>性質</u>				
滾球黏性 cm	19	13	2.6	3.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

Polyken探針黏性 gm	80	130	820	330
180° 剝除 pli	<0.1 A	0.3 A	1.7 C	0.3 C
支持力 min				
對鋼1x1吋 2kg	>4000	2000	5	1
SAFT, °C				
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	--	>94	25	25

這些實驗之結果顯示PSA性質之最佳平衡係出現於單醇：  
二醇重量比為75:25與50:50間者。

實例6

將增黏樹脂REGALREZ 1085加入實例5之壓感性黏著劑組成物中，如表六(20%增黏樹脂)與表七(40%增黏樹脂)中所示。

表 六

<u>成分 %w</u>	<u>6A</u>	<u>6B</u>	<u>6C</u>	<u>6D</u>
HPVM 2201二醇	31.8	21.4	10.8	--
HPVM 1201單醇	10.6	21.4	32.5	43.9
DESMODUR Z-4370	8.0	7.3	6.6	5.8
REGALREZ 1085	12.0	12.0	12.0	12.0
DABCO T-12	0.008	0.007	0.007	0.006
二甲苯	37.6	37.8	38.0	38.2
甲醇：二醇	25:75	50:50	75:25	100:0

## 五、發明說明 (23)

性質

滾球黏性 cm	3.4	3.1	3.3	1.5
Polyken探針黏性 gm	220	330	1020	390
180° 剝除 pli	0.3 A	1.0 A	2.1 C	0.3 C
支持力 min				
對鋼1x1吋 2kg	>4000	>4000	4	1
SAFT, °C				
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	>105	>100	25	25

表 七

<u>成分 %w</u>	<u>7A</u>	<u>7B</u>	<u>7C</u>
HPVM 2201二醇	23.8	16.1	8.1
HPVM 1201單醇	7.9	16.1	24.9
DESMODUR Z-4370	6.0	5.5	4.9
REGALREZ 1085	24.0	24.0	24.0
DABCO T-12	0.006	0.005	0.005
二甲苯	38.2	38.4	38.5
甲醇：二醇	25:75	50:50	75:25

性質

滾球黏性 cm	6.2	2.9	2.6
Polyken探針黏性 gm	300	670	1230
180° 剝除 pli	1.4 A	1.9 A	2.6 C
支持力 min			

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 (24)

對鋼1x1吋 2kg	>4000	2000	5
SAFT, °C			
對Mylar聚酯薄膜 1x1吋 1kg	95	90	25

這些實驗結果顯示加入增黏樹脂於黏性之增加上非常有利，但亦有降低支持力和SAFT之不良效果。最適量之增黏劑以黏著劑所欲之特殊應用需求而決定。然而，最適PSA特性持續發現為單醇：二醇之比例為75:25與50:50間者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

四、中文發明摘要(發明之名稱:含飽和煙多元醇之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑)

當經交聯之聚胺甲酸酯具有之藉由使用實質上低於化學計量之聚異氰酸酯或藉由添加經單羥基化之聚二烯聚合物所形成之非負載關係(non-load bearing)之飽和煙片段時,以飽和多羥基化聚二烯聚合物與聚異氰酸酯所製成之聚胺甲酸酯密封劑與黏著劑,係具有經改良之黏性與剝除強度。

英文發明摘要(發明之名稱:"POLYURETHANE SEALANTS AND ADHESIVES CONTAINING SATURATED HYDROCARBON POLYOLS")

Polyurethane sealants and adhesives made with saturated, polyhydroxylated polydiene polymers and polyisocyanates have improved tack and peel strength when the crosslinked polyurethane has non-load bearing saturated hydrocarbon segments formed by use of substantially less than stoichiometric amounts of polyisocyanate or by addition of monohydroxylated polydiene polymers.

### 六、申請專利範圍

1. 一種聚胺甲酸乙酯密封劑或黏著劑組合物，其包含(i)具有官能基度為2.2至10之聚異氰酸酯，及(ii) a)具有1000至40,000尖峯分子量之實質上飽和的二羥基化聚二烯聚合物，其中NCO:OH比例係介於0.3:1與0.7:1之間，或b)具有1000至40,000尖峯分子量之實質上飽和的二羥基化聚二烯，與具有500至20,000尖峯分子量之實質上飽和的單羥基化聚二烯之混合物，其中NCO:OH之比例係自0.9:1至1.1:1，且其中實質上飽和的單羥基化聚二烯對實質上飽和的二羥基化聚二烯之比例，係從85:15到25:75，其中該實質上飽和的二羥基化聚二烯聚合物係選自聚(丁二烯)或聚(異戊二烯)，丁二烯及異戊二烯之共聚物，或與苯乙烯之共聚物。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該聚異氰酸酯具有官能度之為3。
3. 根據申請專利範圍第2項之組合物，其中該聚異氰酸酯係異佛爾酮二異氰酸酯之異三聚氰酸酯，該實質上飽和之二羥基化聚二烯具有4,000至20,000之尖峯分子量，而該實質上飽和之單羥基化聚二烯具有2,000至10,000之尖峯分子量。
4. 根據申請專利範圍第1項之組合物，進一步包含0.01到1 phr之聚胺甲酸酯反應催化劑。
5. 根據申請專利範圍第1項之組合物，進一步包含20到400 phr之增黏樹脂。
6. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該黏著劑為一種感壓黏著劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中該黏著劑為一種層合用黏著劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線