

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92122213

※ 申請日期：92-08-19

※IPC 分類：C09J 11/06 177/02

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

塑膠漿用的助黏劑

Adhesion promoters for plastisols

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

凡堤寇公司 / Vantico GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 艾佛琳·安卓利 / ANDREOLI, Eveline

2. 馬里歐·葛瑞茲 / GRENZ, Mario

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 4057 巴賽爾城 克律貝街 200 號

Klybeckstrasse 200, 4057 Basel, SWITZERLAND

國籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

## 參、發明人：(共 3 人)

發明人 1：

姓名：(中文/英文)

裘格·沃勒 / VOLLE, Jörg

住居所地址：(中文/英文)

德國 59379 瑟姆-包克城 路易森街 37a 號

Luisenstrasse 37a, 59379 Selm-Bork, Germany

國籍：(中文/英文)

德國 / Germany

發明人 2 :

姓 名 : (中文/英文)

克莉絲塔·布魯爾 / BROLL, Christa

住居所地址 : (中文/英文)

德國 44575 凱斯卓-盧森城 布魯區街 8 號

Brechenstrasse 8, 44575 Castrup-Rauxel, Germany

國 籍 : (中文/英文)

德國 / Germany

發明人 3 :

姓 名 : (中文/英文)

阿弗瑞德·克魯斯 / KRUSE, Alfred

住居所地址 : (中文/英文)

德國 44227 道爾門城 希特荷林街

Hinter Holein, 44227 Dortmund, Germany

國 籍 : (中文/英文)

德國 / Germany

### 肆、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： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2002.08.21；102 38 274.3
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

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】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種基於聚胺基醯胺之助黏劑，其包含丙二醇單苯醚，且亦關於使用這些助黏劑以改善 PVC 塑膠漿的黏著性。

### 【先前技術】

塑膠漿被廣泛地用來保護金屬表面不被腐蝕。尤其在汽車部門，塑膠漿是用來防水、黏結和密封接縫和接點，以及用來保護外部表面，像是底部和窗臺。

這些應用通常使用基於 PVC 聚合物或 PVC 共聚物的塑膠漿。這些塑膠漿是由已經被分散在非揮發性塑化劑中的微細聚合物顆粒所組成。在室溫時，聚合物顆粒不溶於液相中。在較高溫度（膠凝溫度）時，聚合物顆粒會溶於塑化劑中。在冷卻時，均勻的溶液便硬化，而得到彈性的或堅硬的塗層。用於將這些塗覆物施用到欲保護之材料上的主要方法是刷塗、滾塗或噴塗。

塑化聚氯乙烯塗覆組合物之配方（塑膠漿），以及其製備與應用於 Krekeler / Wick, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook] (1963 年)，第 II 卷，第 1 部，第 396 ff 頁中有廣泛的描述。

以此方式施用的塑膠漿品質之重要標準是其對於所塗覆材料之黏著性。具相當低黏著性的保護層會增加侵蝕性流體穿透的危險。例如，水可以在塗層下遷移並腐蝕金屬

。當保護膜對金屬的黏著性變低時，此變得越來越有可能。  
。因此，為增加這些塗層的黏著性，工業上會在塑化聚氯乙  
烯中加入改善黏著性之添加劑。助黏劑的功用是要對普遍遇  
到的材料表面（例如尚未去脂的未處理鋼、鍍鋅金屬片或披  
覆錫的金屬片、電鍍敷的金屬片等）帶來持久的黏著性。

已經有一些已發展之用於 PVC 塑膠漿的助黏劑。這些助黏劑  
的實例為多胺、環氧樹脂、封端的異氰酸酯、有機官能性矽  
烷類以及丙烯酸或甲基丙烯酸酯類。

在大部分的例子中，所使用的助黏劑包括含有咪唑啉  
(imidazoline) 基的聚胺基醯胺。這樣給予基板良好的黏著  
性，即使其於塑膠漿中之濃度相當低。這些聚胺基醯胺是  
由習知為聚合脂肪酸與過量的聚乙烯多元胺，經聚縮合作  
用製備而成。術語，聚合脂肪酸包括由具有 12 至 22 個  
碳原子（較佳為 18 個碳原子）之未飽和、自然生成或合  
成的、一價的脂族酸製備而成的聚合脂肪酸。脂肪酸可能  
是以習知方法（例如 DE 25 06 211 A1）聚合。這些助黏劑  
於 DE 26 54 871 A1 和 DE 32 01 265 A1 中藉由實施例  
方式來說明。DE 44 00 509 A1 中描述塑膠漿組合物，其  
中除了傳統基於聚胺基醯胺的助黏劑，將為三元或更高官  
能性的脂肪醇類和 / 或烷醇胺形式的次要助黏劑加入 PVC  
塑膠漿中，以改善其黏著性質，尤其對於以陽離子電泳程  
序塗覆之薄板的黏著性。於此說明書的實驗部分，使用甘  
油作為次要助黏劑。然而，除了主要的聚胺基醯胺助黏劑

之外，必須加入這些此要助黏劑，其加入塑膠漿中的數量通常約為 1 重量%（佔塑膠漿的總量）。所使用的聚胺基醯胺之黏度通常很高，因此導致難以加入塑膠漿中。

為了降低黏度及因此提供例如混合助黏劑到塑膠漿中時助黏劑有良好的加工性，且也為了降低這些助黏劑的價格，通常具有高黏度的助黏劑常常與塑化劑一起配製。然而，塑化劑在大部分的情形中會使 PVC 塑膠漿對基板的黏著性有不利的影響。常使用的塑化劑為鄰苯二甲酸酯，例如鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二辛酯或鄰苯二甲酸二壬酯。已被觀察出的一個不利的影響是其在稀釋助黏劑時的功效低。如果足夠的可加工性被提供時，則必須使用相當大量的鄰苯二甲酸類。

然而，更大量的塑化劑對於基板之黏著性有不利的影響。此外，於助黏劑中作為塑化劑的二烷基鄰苯二甲酸類會使助黏劑的黏度隨著時間變大，此可由酯類的裂解及與聚胺基醯胺/咪唑啉中的自由胺基的反應來解釋。因此這些助黏劑的有用性便受到時間的限制，因為在一段時間後便出現不相容性，最終便產生凝膠化。此外，二烷基鄰苯二甲酸酯類型之產物造成的毒性危險近來已經導致其用途受到批評。DE 694 02 959 T2 提出一種製備特定聚醯胺樹脂的方法，依據其申請專利範圍第 9 項，其包含二辛基鄰苯二甲酸酯、苯甲醇和二異丙基萘作為塑化劑。EP 0 658 574 A1 描述使用基於 a) 單元不飽和羧酸與乙烯系不飽和化合物之共聚物以及 b) 聚胺類的醯胺基胺類、亞胺基胺類

與酯胺類來當作助黏劑，同樣地亦使用上述化合物作為塑化劑。然而，當其於助黏劑中的比例提高時，這些塑化劑的使用又會使得塑膠漿對基板的黏著性受到破壞。

#### 【發明內容】

因此本發明之目的在於提供一種添加劑，其係作為PVC 塑膠漿中的助黏劑且與聚胺基醯胺相容，對於稀釋助黏劑上有良好的功效，且在黏度方面上穩定，且最重要是在PVC 塑膠漿對於基板的黏著性上有最少的影響。

根據本發明，該目的是以使用不僅包含聚胺基醯胺，也包含丙二醇單苯基醚(苯氧基丙醇)之助黏劑來達成。在取決於黏著行為與各別的聚胺基醯胺使用量而定，有利的苯氧基丙醇使用量可於大範圍中變化。然而，以助黏劑在個別塑膠漿組成物中從 0.5 至 2 重量%之經常使用之比例為基準時，所使用的苯氧基丙醇之數量在各別例子中，當以助黏劑的總數量為基準時，有利地應為至少 10 重量%及至多為 60 重量%，較佳為 25 至 55 重量%，尤其較佳地為 40 至 50 重量%。出人意外地，這些化合物(苯氧基丙醇)在PVC 塑膠漿對基板的黏著性上沒有不利的影響，即使其於助黏劑中佔 40 至 50 重量%很大的量。預期當助黏劑中添加劑的量提高時，PVC 塑膠漿對基板的黏著性會降低，因為助黏劑本身的比例變少了。然而，即使當苯氧基丙醇在助黏劑中的比例為 50%，PVC 塑膠漿對基板的黏著性並沒有，或至少幾乎沒有受到任何影響。助黏劑的黏度很低

，且就黏度觀點而言，助黏劑是穩定的。

本發明因此提供一種 PVC 塑膠漿用的助黏劑，其特徵在於其不僅包含聚胺基醯胺，也包含苯氧基丙醇，在基於助黏劑之總量下，助黏劑中所存在的苯氧基丙醇之數量為至少 10 重量%且至多 60 重量%，較佳為 25 至 55 重量%，尤其較佳地為 40 至 50 重量%。

本發明亦提供一種生產用於材料之塗料與黏著劑之方法，其係藉由施加分別基於微粒聚氯乙烯或氯乙烯共聚物之塑膠漿，該塑膠漿包含傳統的填料、添加劑、塑化劑以及助黏劑，其特徵在於其使用不僅包含聚胺基醯胺，也包含苯氧基丙醇的助黏劑，在以助黏劑之總量為基準時，苯氧基丙醇之數量為至少 10 重量%及至多 60 重量%；較佳為 25 至 55 重量%；尤其較佳地為 40 至 50 重量%。

基於塑膠漿之重量，所添加之助黏劑之比例為 0.3 至 5 重量%，較佳為 0.5 至 2 重量%，尤其較佳地為 1 重量%。此混合物被均質化，且由此製備之塑膠漿於材料上經大於或 90°C 的加熱處理，較佳為 120 至 160°C。

本發明亦提供於材料上形成塗層之塑膠漿，其包含微粒聚氯乙烯或氯乙烯共聚物、傳統的塑化劑、填充料、添加劑以及助黏劑，其特徵在於其包含本發明之助黏劑。

### 【實施方式】

#### 實施例

在以下實施例 2 至 5 中，將實施例 1 之聚胺基醯胺助

黏劑 Euretek 563 於攪拌下進行加熱至約 100°C，並加入適當添加劑，然後將此混合物均質化。

實施例 1 (比較例)：

Euretek® 563 (Vantico AG 公司製造之基於聚胺基醯胺之商業助黏劑)。

實施例 2 (比較例)：

60%的 Euretek 563，40%的鄰苯二甲酸二辛酯。

實施例 3

60%的 Euretek 563，40%的苯氧基丙醇。

實施例 4

50%的 Euretek 563，50%的苯氧基丙醇。

實施例 5 (比較例)：

80%的 Euretek 563，20%的甘油。

塑膠漿的製備：

將 1% (以全部混合物為基準) 之上述實施例 1 至 5 之聚胺基醯胺加入塑膠漿中作為助黏劑，此塑膠漿由下述組成：35% 鄰苯二甲酸二異壬酯；25% PVC 漿料 (如 Solvic® 347 MB)；16.0% 經塗覆白堊 (Socal® 312)；16.5% 天然白堊 (Juraperle)；2.0% CaO；0.2% ZnO 以及 4.3% Exxsol® 80。

當然，在上述配方以外，助黏劑亦可加入傳統的塑膠漿配方中以獲得本發明之自黏性塑膠漿。

使用本發明之塑膠漿可達成之黏著性是以手工來決定。因此，使用 BASF 公司生產之 Cathoguard 400 CEC 薄板

。黏附的尺寸為 25 x 100 mm。

方法：

使用抹刀將寬為約 1.5 cm，長度為約 5 cm 之 PVC 塑膠漿長條，施用在 CEC 長條片上，再將塑膠漿塗敷展開以得到寬度 1.5 cm 且厚度 1.5 mm 的測試長條片。將此測試樣品置於溫控的乾燥箱內，以 140°C 加熱處理 30 分鐘。加熱處理之後，將測試樣品移出乾燥箱。冷卻後（至少經 2 小時），進行黏著性測試。為此，用刀片在測試長條片兩邊切出寬度約為 0.5 cm 的切口。然後以手動測試測試長條片的可剝離性。

以下列分類系統進行評估：

—	毫無黏著性
○	長條片可被輕易剝離；少量塑膠漿膜殘留在 CEC 層上
⊕	很難將長條片剝離；少量塑膠漿膜殘留在 CEC 層上
+	很難將長條片剝離且剝離時會破碎；明顯的塑膠漿膜殘留在 CEC 層上
++	無法將長條片剝離

量測結果列於下表 1：

表 1：

實施例	於 25°C 之黏度[mPa · s]	於 75°C 之黏度[mPa · s]	手動黏著性	儲存 30 天/50°C 後於 75°C 之黏度[mPa · s]	儲存 30 天/50°C 後之外觀
1	n.m <sup>*)</sup>	16500	++	16600	清晰的
2	22300	1300	+	6000	不清晰的/不相容的
3	16200	810	++	815	清晰的
4	11900	500	++	505	清晰的
5	n.m <sup>*)</sup>	12000	⊕	12600	清晰的

\*) 於 25°C 未測量 (黏度太高)

黏度係使用 VT 550 Haake 旋轉黏度計，依照製造公司的操作指南測量。

#### 結果說明：

由上表可知，本發明之助黏劑（實施例 3 和 4）具有低黏度，因此較容易處理。與比較例 2 相比，本發明之助黏劑可穩定儲存，即使在相當高溫儲存之後，而因此於延長的儲存時間之後，其仍可為使用者使用。出人意外地，使用具有 40%（實施例 3）且甚至是 50%（實施例 4）之苯氧基丙醇含量（以總量為基準）的本發明助黏劑，可得到非常好的塑膠漿對基板的黏著性。使用來自比較例 2，尤其是比較例 5 的助黏劑會得到當稀釋增加時有時會產生顯著降低的黏著性。當苯氧基丙醇用於助黏劑時，預期塑膠漿對基板的黏著性亦會隨著苯氧基丙醇比例的增加而下降。

出人意外地，即使助黏劑中含有 50%的苯氧基丙醇時，其黏著性並未降低，且仍維持在良好狀態。此結果並非可預見的。

### 伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種塑膠漿用的助黏劑，其特徵在於該助黏劑不僅包含聚胺基醯胺，且包含丙二醇單苯醚（苯氧基丙醇），及關於一種生產用於材料之塗料與黏著劑之方法，與一種伴隨使用助黏劑之塑膠漿。

### 陸、英文發明摘要：

The invention relates to adhesion promoters for plastisols, characterized in that the adhesion promoter comprises not only a polyaminoamide but also propylene glycol monophenyl ether (phenoxypropanol), to a process for the production of coatings and adhesive bonds for materials, and also to plastisols in which these adhesion promoters are used concomitantly.

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種塑膠漿用的助黏劑，其特徵在於該助黏劑不僅包含聚胺基醯胺，且包含丙二醇單苯基醚(苯氧基丙醇)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之助黏劑，其特徵在於以助黏劑之總數量為基準，苯氧基丙醇之比例為至少 10 重量%且至多 60 重量%。

3. 如申請專利範圍第 2 項之助黏劑，其特徵在於以助黏劑之總數量為基準，苯氧基丙醇之比例為 25 至 55 重量%，較佳為 40 至 50 重量%。

4. 一種生產用於材料之塗料與黏著劑之方法，其係藉由施加分別基於微粒聚氯乙烯或氯乙烯共聚物之塑膠漿，該塑膠漿包含傳統的填料、添加劑、塑化劑以及助黏劑，其特徵在於其使用根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之助黏劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於以塑膠漿之重量為基準，助黏劑添加之比例為 0.3 重量%至 5 重量%，及混合物被均質化，而因此製得之塑膠漿於材料上經大於或等於 90°C 的溫度，較佳為 120°C 至 160°C 加熱處理。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵在於以塑膠漿之重量為基準，該助黏劑添加之比例為 0.5 至 2 重量%，較佳為 1 重量%。

7. 一種用於在材料上形成塗層之塑膠漿，其包含將微粒聚氯乙烯或氯乙烯共聚物、傳統的塑化劑、填充料、添

至 3 項中任一項之助黏劑。

**拾壹、圖式：**

無

**柒、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

**捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無