

公 告 本

申請日期	88.8.25
案 號	88114498
類 別	C08G18/22, 18/10 ;

專利申請案第 88114498 號
 ROC Patent Appln. No. 88114498
 中文說明書修正頁- 附件(二)
Amended Pages of the Chinese Specification - Encl. (ii)
 (民國 91 年 2 月 8 日修正並送呈)
 (Amended & Submitted on February 8, 2002)

(以上各欄由本局填註) C09D175/02

發 明 專 利 說 明 書		483906
一、發明 名稱	中 文	具延長之適用期的反應性組成物
	英 文	Reactive compositions with an extended pot life
二、發明 創作人	姓 名	1. 高史坦 (Stefan Groth) 2. 馬珍 (Jan Mazanek) 3. 藍洛夫 (Rolf Langel) 4. 史德英 (Detlef-Ingo Schutze) 5. 鄂進 (Jurgen Urban)
	國 籍	1.- 5. 皆德國籍
	住、居所	1. 德國利佛可生城海曼街 34 號 Heymannstr. 34, 51373 Leverkusen, Germany 2. 德國柯林城海佛街 2 號 Haferkamp 2, 51061 Koln, Germany 3. 德國利佛可生城伯列街 21 號 Blütenstr. 21, 51381 Leverkusen, Germany 4. 德國柯林城羅佛街 51 號 Roggendorfstr. 51, 51061 Koln, Germany 5. 德國柯林城艾德街 23,25 號 Isidor-Caro-Str.23/25, 51061 Koln, 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(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
西元一九九八年九月四日 19840318.6

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱 後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)

本發明關於以含有異氰酸酯化合物及聚醇為基底之反應性組成物(反應性粘合劑)，該組成物在室溫下具延長之適用期，在高溫下具有高反應性，及關於此等組成物於塗覆任何型式之底材，主要為例如紡織品與皮革之撓性底材或是於反應射出成形(RIM)製程之用途。

具有長的適用期，以 NCO 預聚物為基底之低溶劑或不含溶劑的反應性組成物，例如阻隔的 NCO 預聚物之結合物與環脂肪族二胺類。在本例中，以芳香族聚異氰酸酯為基底之酮肟阻隔的 NCO 預聚物與二胺類混合，作為鏈延伸劑。之後，加熱除去酮肟且選擇地蒸發溶劑而使其固化。專利 DE-A 2902 090 中描述了此型用於撓性物質塗層之反應性組成物。

專利 EP-A 65 688 中亦描述了以脂肪族聚異氰酸酯之酮肟阻隔預聚物為基底之反應性組成物。但是，該反應性組成物較以芳香族聚異氰酸酯為基底之系統需要更高之固化溫度，因而以脂肪族聚異氰酸酯為基底之系統至今尚未被廣泛地應用於工業上。

除去酮肟的步驟於上述系統之固化期間進行，即使系統中不含溶劑，仍需處理出氣孔的氣體。因游離之 NCO 群的阻隔使得額外之胺酯基產生以及預聚物的粘度增加，在多數實例中均需添加溶劑。

專利 EP-A 825 209 中相對地描述了未除去組成物之反應性粘合劑。由於該粘合劑之合適的反應動力與非常好的機械薄膜特性，使其非常適合用於紡織品與其它二次元物

(請先閱讀背面之注意事項)

寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

質之塗層。

此等為與作為鏈延長劑之特定二醇類交聯之異氰酸酯預聚物。當使用由有機錫化合物與含硫醇基之化合物所組成之如 US-A 4788 083 所述的催化劑系統時，此等塗層劑具有 6-16 小時之適用期。

現在，為確保反應性粘合劑可持續兩天，在維持相同的固化條件下，目標為將適用期延長至 24 小時。

令人驚訝的是已發現含有異氰酸酯化合物與多元醇的反應性粘合物經由錫化合物與含硫醇化合物之結合物催化後，再加入少量之加水分解的鹵素化合物，則該反應性粘合劑的適用期可被明顯地延長。

因此，本發明提供了包含異氰酸酯化合物 A 與多元醇 B 之反應性組成物，其特性在於含有由下列成分組成之一催化劑結合物。

C)一有機錫或鈹化合物，

D)一含有硫醇基之化合物或一聚酚，其能在三級胺存在的情況下與異氰酸酯群反應作為活化劑，且其具有鄰近之羥基群或混合物，以及

E)一可水解的鹵素化合物，

其中，SH 及 / 或 OH 金屬之莫耳比率為 2-500，以及鹵素 / 金屬莫耳比率為 0.05-10。

較佳之 SH / 金屬莫耳比率為介於 2-5 之間，而鹵素 / 金屬莫耳比率則介於 0.2~4 之間。

專利 US-A 4 788 033 中描述組成物亦可以熱或活化劑

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

(胺類)來固化。在60~190°C的溫度下熱固化較佳。

多數的傳統錫催化劑可被用作有機錫化合物(C)。傳統之錫催化劑包括(例如)辛酸錫，二羧基二丁基錫(例如二辛基二丁基錫)，硫醇錫(例如二(十二烷基)二丁基硫醇錫，或雙(2-乙基己基)-氫硫乙酯二烷基錫)，醋酸錫(II)，二氧化錫(IV)，檸檬酸錫(II)，草酸錫(II)，四苯錫，四丁錫，三-n-丁基醋酸錫，二-n-丁基二十二烷基錫，以及相關之混合物。

多數的傳統鈹催化劑可被用作有機鈹化合物(C)。傳統之鈹催化劑包括(例如)三羧酸鈹(例如醋酸鹽與油酸鹽，硝酸鈹，一硫酸鈹)，基本之二羧酸鈹(例如新癸酸鈹，亞柳酸鈹與亞五倍子酸鈹)，以及相關的混合物。

多數的單官能與多官能硫醇可被用作相關於本發明之含有硫醇基(SH化合物，硫醇)D之化合物。合適的硫醇如下：

二羥甲基丙烷三-(3-氫硫基丙酸酯)，異戊四基四-(3-氫硫基丙酸酯)，二醇二-(3-氫硫基丙酸酯)，二醇二氫硫基乙酸酯，二羥甲基丙烷三硫代乙醇酸酯，氫硫基二乙基醚，乙烷二硫醇，硫代乳酸，氫硫基丙酸與其酯類，硫代酚硫代乙酸，2-硫乙醇，1,4-丁烷二硫酸，2,3-二氫硫基丙醇，甲苯-3,4-二硫醇， α - α' -二氫硫基-對二甲苯，硫代柳酸，氫硫基乙酸與酯類，2-乙基己基氫硫基乙酸酯，十二烷二硫醇，二(十二烷二硫醇)，二硫代酚，二-對-氯硫酚，二氫硫基苯並噻唑，3,4-二氫硫基甲苯，

五、發明說明(4)

烯丙基硫醇，苺基硫醇，1,6-己烷二硫醇，1-辛烷硫醇，對-硫醇甲酚，2,3,5,6-四氟硫代酚，環己基硫醇，硫代乙醇酸甲酯，各種氫硫基吡啶，二硫丁四醇，6-乙氧基-2-氫硫基苯並噻唑與 d-萘二硫醇以及其混合物。

除了單官能或多官能硫醇單體或低聚物 D)，多數的聚合化合物可被合成或改質成含有硫醇基。可用於製備具有可使用在本發明反應性混合物配方中的官能性硫醇基群之聚合化合物之硫醇的特殊實例為：1,4-丁烷二硫醇，2,3-二氫硫基丙醇，甲苯-3,4-二硫醇與 α, α' -二硫醇-對二甲苯。其它合適的硫醇化合物實例為硫代柳酸，氫硫基乙酸，2-氫硫基乙醇，十二烷二硫醇，二(十二烷二硫醇)，二硫代酚，二-對-氯硫代酚，二氫硫基苯並噻唑，3,4-二氫硫基甲苯，烯丙基硫醇，1,6-己烷二硫醇，氫硫基丙酸，對-硫醇甲酚，d-萘二硫醇，環己基硫醇，硫乙醇酸甲酯，氫硫基吡啶，二硫丁四醇，6-乙氧基-2-氫硫基苯並噻唑。

任何由低聚或聚合化合物可被改性成包含硫醇基。含有硫醇基群之聚合化合物的特殊實例可由下列化合物衍生出：雙酚 A 化合物之環氧樹脂與環氧改性之二氧丙基醚，硫醇官能之胺基甲酸乙酯，多種的脂肪聚乙烯或聚丙烯乙二醇(二氧丙基醚)加成物與酚樹脂之二氧丙基醚。其它合適之具硫醇基群的聚合物為聚胺樹脂，如與一雙官能胺(如乙烯二胺)反應後，再與 3-硫醇丙酸反應之二聚脂肪酸的縮合產物。多數的丙烯酸樹脂與乙烯樹脂亦適用於本發明之改性。

五、發明說明(5)

於本發明中被證實為可用之另一群化合物為具有鄰近之羥基的特定類別之聚酚類，其特徵為在三級胺活化劑存在的情況下可與異氰酸酯基反應。但是，三級胺催化劑不存在時，這些聚酚類經過相當長的時間也不會與異氰酸酯基反應。在三級胺活化劑存在下，與官能性異氰酸酯基反應的聚酚類如同在三級胺存在下之氫硫基般作用。另外，熱可促使活化錫催化劑種的釋放。適合用於製備鈍化錫或鉍催化劑錯合物之聚酚類的實例為鄰二酚，五倍子酚，與3-甲氧基-鄰二酚。這些聚酚類均記載於專利 US-A 43 66 193 中。

任何化合物在 OH 化合物（如水或乙醇）被導入時可除去鹵化氫的均適合用作可水解的鹵素化合物 E)。實例如醯氯（如苯甲醯氯，乙醯氯，異鄰苯二甲醯氯，六氫鄰-苯二甲醯氯，胺基甲醯氯），磺醯氯（如甲苯磺醯氯）或金屬鹵化物與有機金屬鹵化物（如鋁，錫，鉍，鈦或鋯之鹵化物）。較佳為使用有機醯氯與 C₁-C₁₀-二烷基鹵化錫（Cl, Br）（例如二辛基二氯化錫），二環基鹵化錫（如二苯基二氯化錫），以及環基二鹵化錫（如二苯甲基二氯化錫）。

較佳的含異氰酸酯化合物為脂肪族聚異氰酸酯類與脂肪族異氰酸酯預聚物（可參考 Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, eds. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996）。

多元醇 B 可以是單體多元醇或聚合多元醇，例如：聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

丙烯酸酯，聚酯，聚醚或聚氨基甲酸酯聚醇。實例可參考 Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996。

若有需要，烯烴不飽和狀態可存在於單體醇或聚合聚醇中，或以傳統方式合併入聚合聚醇或單體醇中。此目的傳統反應為單體醇或聚合聚醇與如下化合物反應：丙烯酸，鹵化丙烯，末端為丙烯基之醚類，丙烯或 2-甲基丙烯酐，末端為異氰酸酯基之丙烯酸酯或環氧丙烯酸酯。

製備含有羥基之聚合物的其它反應可為羥乙基丙烯酸酯單體，羥乙基甲基丙烯酸酯單體或烯丙醚醇與如下列之環酐類反應：例如，順丁烯二酐，鄰苯二甲酐，丁二酐，戊二酐。不飽和聚酯聚醇可選擇地與下列之合適的環氧乙烷反應，如環氧乙烷，環氧丙烷，甘油丙烯酸酯，丙烯甘油酸醚， α -烯烴環氧化物或丁基甘油酸醚。合適的烯丙醇為三羥甲基丙烷單烯丙酸醚，三羥甲基丙烷二烯丙酸醚與烯丙基羥丙基醚。

本發明的優點在於即使是只有少量之可水解之鹵素化合物，不需延長固化時間，也足以達成延長適用期的目的。

本發明對於包含 NCO 與 OH 組成之反應性粘合劑特別有效，其無需除去組成物，可用於塗覆紡織品，符合儘可能將適用期延長的需要。

此等反應性粘合劑較佳具有小於 20 重量%惰性有機溶劑濃度，最佳為小於 15 重量%與包含

(請先閱讀背面之注意事項頁，寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

A)作為一含異氰酸酯的化合物，較佳為 NCO 預聚物具有以脂肪聚異氰酸酯為基準之濃度為 1-8 重量%的 NCO，最佳為 2-4 重量%，以及具有單體聚異氰酸酯濃度小於 2，最佳為小於 95 重量%，以及

B)一聚醇組成物，其含量相對於可與異氰酸酯反應之基群至少 50，最佳為至少 80 當量%，而該聚醇組成物較佳由下式化合物組成：



其中

Y 代表亞甲基，伸乙基， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ，伸環己基-1,4, -1,3 或-1,2,或伸苯基-1,4, -1,3 或-1,2 以及

X 代表亞甲基， OCH_2CH_2 (其中 O 與 Y 鍵結)或伸環己基-1,4, -1,3 或-1,2,

以及

其中 A 中之自由 NCO 基與 B 中之 NCO-反應基的當量比率為 0.90~1.50，較佳為 1~1.30。

最佳的化合物 I 為 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯。

於下文中，“平均分子量”意指由數目平均而得之分子量。

較佳的 NCO 預聚物 A)的數平均分子量為 500-10,000,最佳為 700-8,000。

NCO 預聚物 A)可由有機聚異氰酸酯 a)與 NCO-反應性化合物 b)反應而製得。

脂肪族與環脂肪族聚異氰酸酯適合作為有機聚異

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

氰酸酯 a)。

較佳的聚異氰酸酯 a) 為平均分子量小於 800 之式 $Q(NCO)_n$ 化合物，其中 n 為 2-4 的數字， Q 代表脂肪族 C_4-C_{12} 烴基或環脂肪族 C_6-C_{15} 烴基，例如 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷系列之二異氰酸酯，3-異氰酸根絡-甲基-3,3,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯=IPDI)，四亞甲基二異氰酸酯，六亞甲基二異氰酸酯(HDI)，2-甲基-五亞甲基二異氰酸酯，2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(THDI)，十二亞甲基二異氰酸酯，1,4-二異氰酸根絡-環己烷，4,4'-二異氰酸根絡-3,3-二甲基-二己基甲烷，4,4'-二異氰酸根絡二環己基丙烷-(2,2)，3-異氰酸根絡甲基-1-甲基-1-異氰酸根絡環己烷(MCI)，1,3-二異辛氰酸根絡-4-甲基環己烷，1,3-二異氰酸根絡-2-甲基環己烷以及 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基間或對伸二甲基基二異氰酸酯(TM XD I) 以及由這些化合物組成的混合物。

4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷，特別是技術級 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷的使用以 10 至 50，較佳 15 至 25 重量%之反式/反式-4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷較佳。

供作特殊的用途，其它如“Methoden der organischen Chemie”(Houben-Weyl)，卷 14/2，Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, 61-70 Liebig's Annalen der chemie 562 至 75-136 頁所述之聚異氰酸酯類可以

五、發明說明(9)

相對於全部聚異氰酸酯 a) 中 NCO 之至多 10 當量% 的量來使用。然而，單獨使用脂肪族及／或環脂肪族二異氰酸酯，特別是使用 4,4'-二異氰酸基-二環己基甲烷作為唯一的聚異氰酸酯為特佳。

較佳的 NCO-反應性化合物 b) 主要為聚醇類。高分子量與小量低分子量羥基化合物可被用作聚醇類。

高分子量羥基化合物包括傳統用於聚胺酯化學領域之羥基聚酯，羥基聚醚，羥基聚硫代醚，羥基聚乙縮醛，羥基-聚碳酸酯，二聚物脂肪醇及／或酯醯胺，各具有平均分子量 400~8,000，最佳為具有平均分子量 500~6,500。

使用之低分子量聚羥基化合物可為傳統上用於聚胺酯化學領域的分子量 62-399 之聚醇類，例如乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，1,2-與 1,3-丙烷二醇，1,4-與 1,3-丁烷二醇，1,6-己烷二醇，1,8-辛烷二醇，新戊二醇，1,4-雙-(羥甲基)-環己烷，雙-(羥甲基)-三環-[5.2.1.0^{2,6}]-癸烷或 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯，2-甲基-1,3-丙烷二醇，2,2,4-三甲基-戊烷二醇，2-乙基-1,3 己烷二醇，二丙二醇，聚丙二醇，二丁二醇，聚丁二醇，雙酚 A，四溴雙酚 A，甘油，三羥甲基丙烷，1,2,6-己烷三醇，1,2,4-丁烷三醇，異戊四醇，對環己二醇，甘露糖醇，山梨糖醇，甲貳與 4,3,6-二脫水己糖醇。

適合的聚醚聚醇類為傳統上用於聚胺酯化學領域

(請先閱讀背面之注意事項戶寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

之聚醚，例如：四氫呋喃，氧化苯乙烯，環氧乙烷，環氧丙烷，環氧丁烷或環氧氯丙烷，特別是環氧乙烷及／或環氧丙烷之加成或混合加成化合物，其使用二-至六當量起始分子如水或上述之聚醇類或具有 1-4NH 鍵之胺類製備出。

合適的聚酯聚醇類是（例如）多羥醇（較佳為二羥醇以及選擇地為三羥醇）與多元酸（較佳為二元羧酸）的反應產物。亦可以低級醇之對應聚羧酸酐或對應聚羧酸酯或其混合物代替自由態之聚羧酸製備聚酯。聚羧酸可為脂肪，環脂肪，芳香及／或雜環本性，亦可選擇地以（例如）鹵素原子所取代及／或為未飽和狀態。這些實例如下：

己二酸，鄰苯二甲酸，異鄰苯二甲酸，丁二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，三苯六甲酸，鄰苯二甲酐，四氫鄰苯二甲酐，戊二酐，四氯鄰苯二甲酐，橋聯亞甲基四氫鄰苯二甲酐，順-丁烯二酐，蘋果酸，反-丁烯二酸，二聚與三聚脂肪酸，如油酸，選擇地與單體脂肪酸，二甲基對苯二甲酯，雙-乙二醇對苯二甲酸酯混合。

合適的多元醇為上述之聚醇類。

合適的碳酸酯聚醇類可由二元醇與碳酸衍生物如碳酸二苯酯或充氣反應而取得。合適的此類二元醇，如乙二醇，三乙基二醇，四乙基二醇，1,2-與 1,3-丙烷二醇，1,4-與 1,3-丁烷二醇，1,5-戊烷二醇，1,6-己

（請先閱讀背面之注意事項再寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

烷二醇，1,8-辛烷二醇，新戊二醇，1,4-雙-(羥甲基)-環己烷，雙-(羥甲基)-三環-[5.2.1.0^{2.6}]-癸烷或 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯，2-甲基-1,3-丙烷二醇，2,2,4-三甲基-戊烷二醇，二丙二醇，聚丙二醇，二丁二醇，聚丁二醇，雙酚 A，四溴雙酚 A 或上述二元醇之混合物。二元醇成分較佳包含 40-100 重量%己二醇(較佳為 1,6-己二醚)及／或己二醇衍生物，除了包含末端 OH 基，亦含有醚或酯基之己二醇衍生物較佳，例如由 1 莫耳己二醇與至少 1 莫耳(較佳為 1 至 2 莫耳)之己內酯根據專利 DE-AS 1770 245 中方式反應，或藉由使用己二醇本身將其醚化形成二-或三己二醇。專利 DE-A 1570 540 中已描述此種衍生物的製備。而亦可使用在專利 DE-A 3717 060 中所述之聚醚聚碳酸酯二醇類。

羥基-聚碳酸酯類應實質為線形，但亦可視情況與聚官能性成份，特別是低分子量聚醇類合併而呈現輕微分支狀。例如，三羥甲基丙烷，1,2,6-己三醇，甘油，1,2,4-丁三醇，異戊四醇，對環己二醇，甘露糖醇，山梨糖醇，甲貳與 4,3,6-二脫水己糖醇，皆可被用於此。

包含平均為 2-3 羥基與含有最大 50 重量%平均分子量介於 200~9,000 之間之經併入的聚環氧乙烷單元之環氧丙烷聚醚類，及／或平均分子量介於 200~4,000 之間之四氫呋喃聚醚及／或平均分子量介於

五、發明說明 (12)

2,000~12,000 之間與不飽和度總量為至多 0.04mequ / 克 (由 OH 含量與官能廣計算出) 之聚環氧丙烷聚醚特佳。

較適合用於本發明且具有低的不飽和度之聚醚聚醇類基本上為已知，且例如述於下列專利：EP-A 283 148 與 US-A 3 278 457, 3 427 256, 3 829 505, 4 472 560, 3 278 458, 3 427 334, 3 941 849, 4 721 818, 3 278 459, 3 427 335 以及 4 335 188。製備此類低不飽和度之聚醚聚醇的關鍵在於以金屬氰化物催化。

成份 A 可藉由使上述聚羥基化合物與過量之二異氰酸酯反應於較佳約 70-120°C 溫度下反應而以本身為已知的方式製備。NCO/OH 比率由 1.5:1 至 20:1，較佳為 1.7:1 至 15:1，以及可選擇藉由已知技術 (例如薄層蒸餾或萃取) 由預聚物中分離過量單體，以使殘留之聚異氰酸酯單體含量小於 2 重量%，較佳為小於 0.5 重量%。NCO/OH 比率在 4:1 至 15:1 且以薄層蒸餾分離單體，使單體含量小於 0.5 重量%的情況較佳。在此方式製成的 NCO 預聚物的例子中，可由本說明書內文看出，其顯示了相對較長的加工時間與相對快速之固化的特別。

可將成份 A) 與以相對於 NCO 預聚物至多 20 重量%，較佳為至多 15 重量%之有機溶劑混合，以使得在 20°C 溫度下，將最佳加工粘度調整至 20,000 至 40,000。不含溶劑的變體特別較佳。

五、發明說明 (13)

較佳的鏈延伸劑 B，特別較佳之化合物 I 為即使在 50°C 溫度下於預聚物 A 中均不溶解之化合物。特別較佳的化合物 I 包括(例如)：1,2-雙-(2-羥乙氧基)-苯，1,3-雙-(2-羥乙氧基)-苯，反式-1,4-雙-(羥甲基)-環己烷，1,2-雙-(4-羥基環己基)-乙烷，雙-(4-羥基環己基)-甲烷，2-丁炔-1,4-二醇。

特別較佳的化合物 I 為 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯。

成份 B)可直接與預聚物混合。然而，為了較有效控制用量，已證明將通常為固體之化合物 I 攪動加入液體成份中係有利的。此混合物之後較佳由 20-90，特別為 30-70 重量%之化合物 I，與 10-80，特別為 30-70 重量%之液體成份，以及 0-10 重量%，較佳為 0.1-5 重量%之其它如分散劑，抗沈澱劑，催化劑等之添加劑組成。液體成份可為上述高分子量聚醇及/或不會與異氰酸酯反應的可劑及/或任何溶劑。合適之溶劑為傳統的漆溶劑：酯類，如乙酸丁酯，醚酯類，如甲氧基乙酸丙酯，酮類，如丙酮與 2-丁酮，芳香族化合物，如二甲苯，甲苯，或芳香族或脂肪族化合物之技術級混合物，或是二極性溶劑，如 N-甲基四氫吡咯酮，N,N-二甲基乙醯胺，N,N-二甲基甲醯胺及二甲基亞砷或不同溶劑的混合物。

溶劑為較佳的液體成份。具有少量毒性影響之脂肪族酯類或醚酯類，如乙酸甲氧基丙酯或乙酸丁酯為

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

最佳。

為了確保薄膜之良好表面結構，已證實固體化合物 I 可呈現良好分散條件。較佳的微粒尺寸分散度為 $d_{90}=1$ 至 $80\ \mu\text{m}$ 與 $d_{99}=5$ 至 $120\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $d_{90}=3$ 至 $40\ \mu\text{m}$ 與 $d_{99}=5$ 至 $60\ \mu\text{m}$ 。之後，在溶解器中將化合物 I 加入液體成份中。然而，可能藉由再結晶將化合物 I 之超飽和溶轉換為所要之分散液或自融熔態物分散化合物 I。漆工業中傳統使用之珍珠製造廠中的亦為可行。

流動特性與沈澱行為可由特定添加劑，如氫化蓖麻油，聚脲衍生物或特定氧化矽所影響(參照 J. Beilman "Lackadditive" Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998)。聚合添加劑特別適合作為分散劑。其較佳由有不同的化學性的部分組成，其視結構而定，或與待分散之微粒表面交互作用或是溶劑化鏈促成立體穩定性。下列化合物為可與本發明之顏料或充填微粒或根據本案之成份 B 交叉鍵結之結晶化合物 I 相互作用的官能基實例：羰基，胺基，硫酸酯或磷酸酯群。可穩定微粒之聚合物部分的實例為聚醚，聚酯或聚丙烯酸酯。

用於本發明催化系統的用量為相對成份 A 與成份 B 之總重的 0.001 至 2，最佳為 0.005 至 0.5 重量%，其可作為成份 B 之組成物或任何溶劑中之催化劑溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

通常以此等成份之當量比率混合 NCO 預聚物 A 與鏈延伸劑 B，雖然對於某些特殊用途而言，不完全的交叉連結較方便，以致於本發明 NCO 與 OH 的當量比率為 0.90 至 1.50，較佳為 1.0 至 1.3。

可將添加劑，如顏料，UV 安定劑，流動控制劑，抗氧化劑，填充劑或發泡劑混合製成隨時可使用的反應性組成物。

漆添加劑亦可被使用於本發明，相關資料可參考 J. Beilman "Lackadditive" Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998。流動控制劑，分散劑與流動添加劑特別適用於製備本發明之組成物。因而矽酮基底之添加劑特別適合用於改進流動控制。組成物的流動特性與包含填充劑與顏料之組成物的沈澱行為可藉由特定添加劑，如氫化蓖麻，聚脲衍生物或特定氧化矽來改進。

可加入本發明組成物中的漆添加劑用量為 0.01 至 5%，較佳為 0.05 至 3%。此外，可將阻火添加劑加入本發明之組成物中。當此固體或液體物質加入組成物中可改進固化聚合薄膜之燃燒行為。此等作用劑述於如 1996 年塗層織物期刊卷 25, 224 中。不含鹵素與不含銻之阻火劑，如磷酸或硼酸衍生物，碳酸鈣，氫氧化鋁，氫氧化鎂或三聚氰胺與三聚氰胺衍生物特別適合用於本發明之組成物。三聚氰胺與其衍生物，如三聚氰硼酸鹽或三聚氰胺異氰酸鹽特佳。加入本發明組成物之阻火劑的用量為相對組成物 A 與 B 總量之 2-

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

70 重量%，較佳為 5-35 重量。

本發明之反應性組成物與先前技藝相比較，則具有延長的適用期。“適用期”意指在 mPas 與 23°C 溫度下所混入鏈延劑 B 至粘度變為 2 倍所需的時間。

本發明之反應性組成物可以任何可想像到之方式來加工，例如以鑄造，壓縮，但是較佳以直接塗覆法將底材塗上薄層；以可反向轉動過程塗層於紡織品與皮革上。

本發明組成物之固化時間為 2-18，較佳為 6-12 分鐘。“固化時間”意指反應性組成物 100 μ m 厚的薄層在 80, 120 至 150°C 之溫度下逐步熱處理，每一步驟持續總時間之 1/3，以產生具有一近乎常數的 100% 模數(根據 DIN 53 54 標準)之均勻聚合物薄膜所需的時間；“近乎常數”於此意指在固化時間後立即與之前以另一 1/3 固化時間於 150°C 下進一步加熱之聚合物薄膜的 100% 模數差異不超過 5%。短的固化時間於此意指可在高速下完成塗覆過程。當然可能經由特殊 NCO 預聚物之特定化學結構而製成具有不同特性之薄層，如粘合劑，發泡體，中間或頂層。

一反向轉動表面塗層可由如下方式製備：例如，先將作為頂部塗層之反應性組成物施加至一合適的中間撐體上，如離型紙，用量約 30-100 克/平方米且於乾燥之通道中固化，之後再將作為粘合劑塗層之反應性組成物施加至乾燥的頂部塗層上，用量亦為約 30-

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

100 克/平方米，底材經層壓至其上，塗層在另一通道中固化，溫度為 120-190°C (較佳為 140-170°C)，之後再將經塗覆之底材由離型撐體上剝離。顯然地，可由此塗覆方法製成單獨的頂層，中間層或粘合劑層，及可使用不同於先前技術之塗料系統。

如前述，反應性組成物亦可以直接塗刷方法直接施加於紡織底材上。於本例中，不需除去組成物且包含少量或不含溶劑之本發明反應性混合物於製備厚且平之塗層時係極有利的。施加用量為 100-200 克/平方米時，可只需操作一次而以此方式製備厚約 0.4mm 之工業級塗層。

若以本發明之組成物製備發泡體，之後要加入發泡劑與泡沫安定劑。合適的添加劑述於如專利 DE-A 1 794 006(GB-A 1 211 339)與 US-A 3 262 805 中。

實例

預聚物 A1

將 3204 克分子量 6000 且以三甲羥基丙烷，環氧丙烷及環氧乙烷為基底之羥基聚醚 (Bayer AG 公司之商業產品 Desmophem ®3973 Y)，與 202 克分子量 560 以雙酚 A，環氧丙烷為基底之羥基聚醚，以及 47 克平均分子量 454 以三羥甲基丙烷，環氧丙烷為基底之羥基聚醚 (Bayer AG 公司之商業產品 Desmophem ® 550 U) 在 100~110°C 溫度下與 3458.4 克之®

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

DESMODUR W (Bayer AG 之商業產品, 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷) 反應直到所計算之 NCO 含量達到 14.2 重量%。之後, 加入 0.4g 磷酸二丁酯以及在 150-180°C 溫度與 0.1mbar 壓力下以薄層蒸發移去過量之 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷。此時, 預聚物在 23°C 具有 18000 mPas 粘度, 以分析測定之 NCO 含量 2.4 重量%, 其當量重為 1750。單體 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷的濃度為 0.30%。

預聚物 A2

將 750 克分子量 6000 且以三羥甲基丙烷, 環氧丙烷及環氧乙烷為基底之羥基聚醚 (Bayer AG 之商業產品 Desmophem ®3973 Y) 與 875 克分子量 1000 之聚四氫呋喃 (BASF AG 之商業產品 Poly THF ® 1000) 在 100~110°C 溫度下與 2784 克之® DESMODUR W 反應直到所計算之 NCO 含量達到 17.6 重量%。之後, 加入 0.89 克磷酸二丁酯以及在 150-180°C 溫度與 0.1mbar 壓力下以薄層蒸發移去過量之 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷)。此時, 預聚物在 23°C 具有 18000 mPas 粘度, 分析測定之 NCO 含量為 3.9 重量%, 其當量重為 1077。單體 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷的濃度為 0.2%。

預聚物 A3

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

將 550 克分子量 1000 且以丙二醇及環氧丙烷為基底之羥基聚醚 (Bayer AG 之商業產品 Desmophen ® 1600 U) 與 260 克分子量 650 之聚四氫呋喃 (BASF AG 之商業產品 Poly THF ® 650) 以及 22.7 克平均分子量 454 且以三羥甲基丙烷及環氧丙烷為基底之羥基聚醚 (Bayer AG 之商業產品 Desmophem ® 550 U) 在 100~110°C 溫度下與 2685 克之® DESMODUR W 反應直到所計算之 NCO 含量達到 22.0 重量%。之後，加入 0.7 克磷酸二丁酯以及在 150-180°C 溫度與 0.1mbar 壓力下以薄層蒸發移去過量之 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷)。此時，預聚物在 23°C 具有 34000 mPas 粘度，分析測定之 NCO 含量為 6.0 重量%，其當量重為 700。單聚之 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷的濃度為 0.36%。

成份 B1

將 210 克之 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯，3.85 克之二氯二辛錫與 5.89 克之 2-乙基硫代乙醇酸酯溶解於 390 克之 N,N-二甲基-乙醯胺中。獲得具有 OH 含量 5.9 重量%以及當量重 288 之透明微黃溶液。

成份 B2

將 300 克溶液 B1 放入溶解器中，在最大 30°C 溫度加入微粒尺寸分佈 $d_{90}=22 \mu m$ 與 $d_{99}=44 \mu m$ 之 1,4-雙-

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

(-2-羥乙氧基)-苯 257.1g。獲得 OH 含量為 11.2%與當量重 152 之溶液/分散液。

成份 B3

將 18.5 克 1,4-雙-(-2-羥乙氧基)-苯，0.52 克二丁錫二月桂酸酯與 0.52 克 2-乙己基硫代乙醇酸酯溶解於 34.36 克 N-甲基四氫吡咯酮中。在最大 30°C 溫度加入微粒尺寸分佈 $d_{90}=15\mu\text{m}$ 與 $d_{99}=31\mu\text{m}$ 之 1,4-雙-(-2-羥乙氧基)-苯 46.1 克。獲得 OH 含量為 11.2%與當量重 153 之溶液/分散液。

成份 B4

於溶解器中將 40 克具有微粒尺寸分佈 $d_{90}=15\mu\text{m}$ 與 $d_{99}=31\mu\text{m}$ 之 1,4-雙-(-2-羥乙氧基)-苯，在最大 30°C 溫度下加入 0.27 克二氯二辛錫與 0.4 克 2-乙己基硫代乙醇酸酯於 60 克甲氧丙基醋酸酯的溶液中。獲得 OH 含量 6.9%與當量重 248 之分散液。

實例 1-6

實例 6 為非根據本發明之比較實例。

將 100 克預聚物與 8.7 克成份 B3(其中已加入圖表 1 所列氯化苯甲醯的量)，1 克流動控制劑 Levacast ® Fluid SN(Bayer AG 之商品)，以及 0.5 克 Irganox ® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。

五、發明說明 (21)

圖表 1

實 例	1	2	3	4	5	6
氯化苯甲醯 加入 B3[%]	0.231	0.1848	0.1386	0.0924	0.0462	0
Cl/Sn 莫耳比率	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0
粘度[mPas]						
0 小時	17000	18000	16000	16000	16000	16000
4 小時	17000	18000	16000	16000	16000	21000
6 小時	17000	18000	16000	16000	16000	23000
8 小時	17000	18000	16000	16000	24000	成膠狀
10 小時	17000	18000	16000	16000	成膠狀	
24 小時	17000	18000	28000	成膠狀		
28 小時	17000	18000	成膠狀			
32 小時	17000	25000				
48 小時	30000	成膠狀				
分別在 80, 120, 150°C 溫度下充 分固化薄膜 3 分鐘以後	完成	完成	完成	完成	完成	完成

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

實例 7

將 100 克預聚物 A1 與 16.4 克成份 B1，1 克流動控制劑 Levacast® Fluid SN(Bayer AG 之商業產品)與 0.5 克 Irganox® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。混合物在 23°C 溫度下起始粘度約 5000 mPas，24 小時以後粘度為 6690mPas。在以厚約 100 μm 的薄層施加於離

五、發明說明 (22)

型紙後，以逐步加熱處理(80°C 3 分鐘，120°C 3 分鐘，150°C 3 分鐘)固化混合物。獲得具有良好機械特性之均勻彈性薄膜。

模數(100%)	3.3mPa
抗張強度	6.3mPa
斷裂之伸長度	390%
在醋酸乙酯中的膨脹	375%
熔解範圍	208-210°C

實例 8

將 100 克預聚物 A1 與 8.7 克成份 B2，1 克流動控制劑 Levacast ® Fluid SN(Bayer AG 之商業產品)與 0.5 克 Irganox ® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。混合物在 23°C 溫度下起始粘度約 8400 mPas，24 小時以後粘度為 13600mPas。以厚約 100 μm 的薄層施加於離型紙上後，以逐步加熱處理(80°C 3 分鐘，120°C 3 分鐘，150°C 3 分鐘)固化混合物。獲得具有良好機械特性之均勻彈性薄膜。

模數(100%)	3.6mPa
抗張強度	7.5mPa
斷裂之伸長度	330%
在醋酸乙酯中的膨脹	342%
熔解範圍	208°C

實例 9

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

將 100 克預聚物 A2 與 18.7 克成份 B1，1 克流動控制劑 Levacast ® Fluid SN(Bayer AG 之商業產品)以及 0.5 克 Irganox ® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。混合物在 23°C 溫度下起始粘度約 4410 mPas，30 小時以後粘度為 4560mPas。以厚約 100 μ m 的薄層施加於離型紙上後，以逐步加熱處理(80°C 3 分鐘，120°C 3 分鐘，150°C 3 分鐘)固化混合物。獲得具有良好機械特性之均勻彈性薄膜。

模數(100%)	4.3mPa
抗張強度	18.8mPa
斷裂之伸長度	820%
在醋酸乙酯中的膨脹	163%
溶解範圍	170~175°C

實例 10

將 100 克預聚物 A3 與 28.8 克成份 B1，1 克流動控制劑 Levacast ® Fluid SN(Bayer AG 之商業產品)以及 0.5 克 Irganox ® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。混合物在 23°C 溫度下起始粘度約 2700 mPas，24 小時以後粘度為 3270mPas。以厚約 100 μ m 的薄層施加於離型紙上，以逐步加熱處理(80°C 3 分鐘，120°C 3 分鐘，150°C 3 分鐘)固化混合物。獲得具有良好機械特性之均勻彈性薄膜。

模數(100%)	12.1mPa
----------	---------

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

抗張強度	31.8mPa
斷裂之伸長度	420%
在醋酸乙酯中的膨脹	110%
熔解範圍	178°C

實例 11

將 100 克預聚物 A1 與 14.2 克成份 B4，1 克流動控制劑 Levacast ® Fluid SN(Bayer AG 之商業產品)以及 0.5 克 Irganox ® 1010(Ciba Specialties 之商業產品)混合在一起。混合物在 23°C 溫度下起始粘度約 5500 mPas，24 小時以後粘度為 8000mPas。以厚約 100 μ m 的薄層施加於離型紙上，以逐步加熱處理(120°C 3 分鐘，150°C 3 分鐘)固化混合物。獲得具有良好機械特性之均勻彈性薄膜。

模數(100%)	3.1mPa
抗張強度	6.5mPa
斷裂之伸長度	400%
在醋酸乙酯中的膨脹	375%
熔解範圍	206°C

應用實例

本實例說明藉由反向轉動塗層方法由一棉質底材，一粘合劑塗層，一頂部塗層製備出一紡織品塗層。粘合劑塗層漿劑由實例 7 所述之混合物與實例 9 中之配製物，以及 10 重量%商用顏料糊劑(ISL-Chemie, kürten 之商業產品

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

Isoversal ® DI-Farben)組成，而 2.5 重量%之二氧化矽填充劑作為頂部塗層糊劑。

上述之頂部塗層在具有 2 個塗佈工具的塗層機器用轉動刀塗佈器以 80 克/平方米的速率被施加至離型紙上，在 150°C 溫度下於乾燥通道中固化 3 分鐘。再以類似之方式，使用第二塗佈工具將上述粘合劑塗層以 60 克/平方米的速率塗覆在固化的頂部塗層上。之後，再將紡織品長條（一刷毛棉質材料）層壓在於其上。在 150°C 於第二乾燥通道中固化粘合劑塗層 3-4 分鐘。此塗層具有表面硬度 Shore A 70，以及良好的抗扭曲能力與光牢固度。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:具延長之適用期的反應性組成物)

本發明相關於以氰酸酯化合物及聚醇為基底之反應性組成物(反應性粘合劑),該組成物在室溫下具延長之適用期,在高溫下具有高反應性,可用於塗覆任何型式之底材,主要為例如紡織品與皮革之撓性物質,或是可應用於反應射出成形(RIM)的製程。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱:)

Reactive compositions with an extended pot life

The invention relates to reactive compositions (reactive binders) based on isocyanate-containing compounds and polyols with an extended pot life at room temperature and high reactivity at elevated temperature and to the use of these compositions for coating substrates of any type at all, primarily flexible substrates such as textiles and leather or for use in a reaction injection moulding (RIM) process.

六、申請專利範圍

專利申請案第 88114498 號
 ROC Patent Appln. No. 88114498
 修正之申請專利範圍中文本 - 附件(一)
 Amended Claims in Chinese - Encl. (I)
 (民國 91 年 2 月 8 日送呈)
 (Submitted on February 8, 2002)

1. 一種反應性組成物，由含有異氰酸酯之化合物 A)與聚醇類 B)組成，其特徵在於包含由下列成分組成之催化劑組合：
 - C)有機錫或鈹化合物，
 - D)含有硫醇基的化合物或聚酚，其能在活化劑三級胺存在的情況下與異氰酸酯基反應且其具有鄰近之羥基群或混合物，以及
 - E)可水解的鹵素化合物，
 其中，SH 及 / 或 OH 金屬的莫耳比率介於 2-500 之間以及鹵素 / 金屬莫耳比率介於 0.05-10 之間。
2. 如申請專利範圍第 1 項之反應性組成物，具有小於 20% 重量%之惰性有機溶劑濃度以及由下列成分組成：
 - A)一 NCO 預聚物，其具有以脂肪於聚異氰酸酯為基準之 1-8 重量%的 NCO 濃度與小於 2 重量%之單體聚異氰酸酯濃度，以及
 - B)聚醇組成物，其 50 至 100 當量%相對於可與異氰酸酯反應之基的含量，由下式化合物組成：



六、申請專利範圍

其中

Y 代表亞甲基，伸乙基， $-C\equiv C-$ ，伸環己基-1,4, -1,3 或-1,2 或伸苯基-1,4, -1,3 或-1,2 以及

X 代表亞甲基， OCH_2CH_2 （其中 O 與 Y 鍵結）或伸環己基-1,4, -1,3 或-1,2，其中 A 之自由態 NCO 基與 B 之 NCO-反應性基的當量比率介於 0.9-1.50 之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，其 50 至 100 當量%相對於可與異氰酸酯反應之基含量的聚醇成份由 1,4-雙-(2-羥乙氧基)-苯組成。
4. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，具有相對於 A 小於 0.5 重量%的單體聚異氰酸酯濃度。
5. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，具有相對於 A 至多 15 重量%的惰性有機溶劑濃度。
6. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，具有一數平均分子量為 700-8000 之 NCO 預聚物。
7. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，其中 NCO 預聚物 A 主要是以 4,4'-二異氰酸根絡二環己基甲烷為基底。
8. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，其中具有平均 2-3 個羥基且含至多 50 重量%混入之聚環氧乙烷單元及平均分子量 200-9000 之環氧丙烷聚醚類及/或平均分子量介於 200 與 4000 之間之四氫呋喃聚醚類，用於異氰酸酯預聚物 A 中。
9. 如申請專利範圍第 2 項之反應性組成物，其中 A 中之自

六、申請專利範圍

由態 NCO 基與 B 之 NCO-反應性基群的當量比率介於 1-1.30 之間。

10. 如申請專利範圍第 1 項之反應性組成物，其係作為粘合劑。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之反應性組成物，其係用以塗覆任何底材。
12. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之反應性組成物，其係用以塗覆皮草或紡織品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線