



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201033239 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099105431

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08G18/32 (2006.01) C08G18/73 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13 日本 2009-060405

(71)申請人：日本聚氨酯工業股份有限公司(日本) NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川口忠之 KAWAGUCHI, TADAYUKI (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組

(57)摘要

[課題]提供膜強度優良之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組。[解決手段]聚氨酯樹脂膜材料組，由聚碳酸酯多元醇(polycarbonate polyol)與聚己內酯多元醇(polycaprolactone polyol)反應所得的多元醇、及由聚丁二醇(polytetramethylene glycol)與聚異氰酸酯反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物(prepolymer)所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例為質量比 65/35 以上。又，聚氨酯樹脂膜材料組，多元醇更包含常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201033239 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：099105431

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08G18/32 (2006.01) C08G18/73 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13 日本 2009-060405

(71)申請人：日本聚氨酯工業股份有限公司(日本) NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川口忠之 KAWAGUCHI, TADAYUKI (JP)

(74)代理人：洪澄文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組

(57)摘要

[課題]提供膜強度優良之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組。[解決手段]聚氨酯樹脂膜材料組，由聚碳酸酯多元醇(polycarbonate polyol)與聚己內酯多元醇(polycaprolactone polyol)反應所得的多元醇、及由聚丁二醇(polytetramethylene glycol)與聚異氰酸酯反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物(prepolymer)所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例為質量比 65/35 以上。又，聚氨酯樹脂膜材料組，多元醇更包含常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於在例如形成於被塗裝基材上的無溶劑化聚氨基樹脂膜材料。

【先前技術】

聚氨基樹脂的利用領域涉及電子電氣材料、汽車鐵道車輛材料及土木建築材料等多種領域。

在這些聚氨基樹脂的利用領域中，有例如塗料。聚氨基樹脂塗料多用於建築、土木、建築物及車輛等領域，塗裝外觀優良，塗膜性能佳，且耐久性優良。

聚氨基樹脂塗料雖然多與有機溶劑一同使用，但是這種情形使環境問題及作業安全性問題等的改善成為大的課題。

為了解決此課題，使用的樹脂的水系化及無溶劑化分別被進行多種檢討(例如參考專利文獻1)。

但是，關於前者的水系化，具有作業面欠缺塗布面的

均一性、或乾燥時必須要大的能量及時間、物性面的耐水性及耐水解性等不足的問題。

對於此點，後者的無溶劑化雖然在伴隨水系化所產生的上述問題比較少，但是伴隨無溶劑化的樹脂溶液為高黏度化不能塗布，相反地，為了可能塗佈而有樹脂溶液的黏度降低及物性面的強度或耐久度不足的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2008-303250 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之問題】

本發明為鑑於上述課題而形成，提供在無溶劑條件下，膜強度優良之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組為目的。

【解決問題之技術手段】

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，由聚碳酸酯多元醇(polycarbonate polyol)與聚己內酯多元醇(polycaprolactone polyol)反應所得的多元醇、及由聚丁二醇(polytetramethylene glycol)與聚異氰酸酯(polyisocyanate)反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物(prepolymer)所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例為質量比 65/35 以上者。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特

徵在於，較佳為，前述多元醇及前述具有異氰酸酯基端的預聚物皆為常溫下液體狀。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，較佳為，前述多元醇更包含常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，較佳為，前述多元醇為由聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇及脂肪族二醇(aliphatic glycol)的反應而得者。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，較佳為，前述聚碳酸酯多元醇由 1,6-己二醇(1,6-hexanediol)及碳酸二烷基酯(dialkyl carbonate)的反應而得。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，較佳為，前述聚異氰酸酯為脂肪族二異氰酸酯。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，較佳為，前述脂肪族二異氰酸酯為六亞甲基二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)。

本發明之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，由聚碳酸酯多元醇(polycarbonate polyol)與聚己內酯多元醇(polycaprolactone polyol)反應所得的多元醇、及由聚丁二醇(polytetramethylene glycol)與聚異氰酸酯(polyisocyanate)反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物(prepolymer)所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇

的比例為質量比 65/35 以上者，因此在基材上形成的聚氨基酯膜強度優良。

【實施方式】

本發明之實施型態如以下說明。

本實施型態之形成於基材上的聚氨基酯樹脂膜材料組（以下簡稱為聚氨基酯樹脂膜材料組），例如作為塗料，用於在被塗裝基材上形成塗裝膜。但是不限於此使用，只要可產生本發明效果，也可以用於在其他基材上形成聚氨基酯樹脂膜。

以下說明的本實施型態第 1 例之聚氨基酯樹脂膜材料組，將多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物分別管理，在膜形成時與硬化用觸媒一起調配使用。因此，多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物被長時間保管至使用之時的儲藏安定性優良。本實施型態第 2 例之聚氨基酯樹脂膜材料組，使用含有在多元醇中再調配常溫下微粉末狀的硬化反應用有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。因此，聚氨基酯樹脂膜材料組使用時的取用性優良。

本實施型態第 1 例及第 2 例之聚氨基酯樹脂膜材料組，為不含有可能產生任何環境問題等的有機溶劑之無溶劑化膜材料。

首先說明本實施型態第 1 例之形成於基材上的聚氨基酯樹脂膜材料組。

第 1 例之聚氨基酯樹脂膜材料組為，由聚碳酸酯多元醇

與聚己內酯多元醇反應所得的多元醇、及由聚丁二醇與聚異氰酸酯反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例(聚碳酸酯多元醇/聚己內酯多元醇)為質量比 65/35 以上者。

多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物任一者或兩者可為常溫下固體狀。但是從儲藏及搬運等時的取用性及在膜形成時調配兩者而使硬化反應之時不要加熱熔融處理的觀點，多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物較佳皆為常溫下液體狀者。

多元醇原料之一的聚碳酸酯多元醇，種類沒有特別限定，可適當經由例如短鏈的多元醇與光氣(phosgene)的脫鹽酸反應，或短鏈的多元醇與碳酸二烷基酯(dialkyl carbonate)、碳酸烯烴酯(alkylene carbonate)或碳酸二芳基酯(diaryl carbonate)等低分子碳酸酯的酯交換縮合反應等而得。

此短鏈多元醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二羥甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、環己烷-1,4-二醇、環己烷-1,4-二甲醇、二聚酸二醇(dimmer acid diol)、甘油、三羥甲基丙烷、雙酚 A(bisphenol A)的環氧乙烷及環氧丙烷加成物等，分子量未滿 500 者。

碳酸二烷基酯例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等，碳酸

烯烴酯例如碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate)等，碳酸二芳基酯例如碳酸二苯酯(diphenyl carbonate)。

上述可單獨使用或者混合 2 種以上使用。

但是，從更加提高得到的聚氨酯樹脂膜的機械強度的觀點，較佳為使用經由結晶性表現賦予機械強度的直鏈脂肪族二醇之聚碳酸酯多元醇，特別是以 1,6-己二醇與碳酸二烷基酯反應而得者為佳。

多元醇原料之一的聚己內酯多元醇可使用例如前述聚碳酸酯所用的短鏈多元醇作為起始劑，使 ϵ -己內酯及烷基取代的 ϵ -己內酯之一或兩者開環結合而獲得者。

從多元醇的分子量容易調整或者高的儲存安定性的觀點，多元醇較佳為聚碳酸酯多元醇及聚己內酯多元醇、再與脂肪族二醇調配之酯交換反應所得者。

脂肪族二醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二羥甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇等。從更加提高得到的聚氨酯樹脂膜的機械強度的觀點，脂肪族二醇較佳為分子量 200 以下者，特別是以 1,6-己二醇為最適宜者。

多元醇原料的調配比例為，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例(聚碳酸酯多元醇/聚己內酯多元醇)為質量比 65/35 以上。比例的上限沒有特定，也可為聚碳酸酯

多元醇接近約 100%者，但是，從常溫下作為液體取用的觀點，宜為 75%(比例為 75/25)以下者。多元醇原料再使用脂肪族二醇的情況，調配比例是以脂肪族二醇為聚碳酸酯多元醇的內數來計算[(聚碳酸酯多元醇+脂肪族二醇)/聚己內酯多元醇]。

為具有異氰酸酯基端的預聚物之原料之一的聚丁二醇，分子量沒有特別限定，但是從得到的聚氨酯樹脂膜的外觀觀點，宜為數平均分子量為 500 以上者。

為具有異氰酸酯基端的預聚物之原料的另一者的聚異氰酸酯，種類沒有特別限定，例如 2,4-甲苯烯基二異氰酸酯(以下簡稱 2,4-TDI)、2,6-TDI、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(以下簡稱 4,4'-MDI)、2,4'-MDI、2,2'-MDI、1,5-伸萘基二異氰酸酯(1,5-naphthylene diisocyanate)、1,4-伸萘基二異氰酸酯、對苯烯基二異氰酸酯(p-phenylene diisocyanate)、間苯烯基二異氰酸酯、鄰二甲苯烯基二異氰酸酯(o-xylylene diisocyanate)、間二甲苯烯基二異氰酸酯、對二甲苯烯基二異氰酸酯、四甲基二甲苯烯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基醚二異氰酸酯、2-硝基二苯基-4,4'-二異氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基-4,4'-二異氰酸酯等的芳香族二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯(tetramethylene diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯(以下簡稱 HDI)、2-

甲基-1,5-戊烷二異氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯(lysine diisocyanate)等的脂肪族二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(以下簡稱 IPDI)、氫化甲苯烯基二異氰酸酯、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯(以下簡稱 H₁₂MDI)、氫化二甲苯烯基二異氰酸酯(以下簡稱 H₆XDI)、氫化四甲基二甲苯烯基二異氰酸酯、環己基二異氰酸酯等的脂環族二異氰酸酯、及前述的 2 種以上的混合物、前述的有機二異氰酸酯的加成物(adduct)改質體、縮二脲(biuret)改質體、異氰酸二元基(uretodion)改質體、脲酮亞胺基(uretonimine)改質體、異氰脲酸酯(isocyanurate)改質體、碳二亞胺(carbodiimide)改質體等。本實施型態例，從聚氨酯膜製造時與多元醇調配容易、得到的聚氨酯樹脂膜的外觀、機械強度的觀點，較佳為脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯，特別以六亞甲基二異氰酸酯(HDI)最佳。

具有異氰酸酯基端的預聚物，異氰酸酯的含量為 4~12 質量%，未反應的聚異氰酸酯的含量為 1 質量%以下者為佳。

膜形成時之多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物的調配比例沒有特別嚴格限定，但是，較佳例為，對多元醇中的羥基 1 莫耳，以具有異氰酸酯基端的預聚物中的異氰酸酯基為 0.90~1.10 調配。

其次，說明本實施型態第 2 例之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組。

第 2 例之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組為，上

述本實施型態之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組的多元醇更含有常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑者。

因此，以維持硬化反應用的有機金屬觸媒分散於多元醇的狀態者，與基材上形成聚氨酯樹脂膜時添加一般的硬化反應用有機金屬觸媒的情形相比，可謀求所謂的可使用時間延長，更可防止硬化時間的延遲。以下具體說明。

有機金屬觸媒為特定的硬化溫度條件中產生硬化反應的觸媒作用之有機金屬化合物，沒有特別限定，例如含有 Sn、Pb、Cd、Zn、Al、Zr、Bi、Mg、Fe、Ti、Cu、Co、Ni、In、Ca、Y、Ce、Sr、Mo、La 等金屬的蘋果酸鹽化合物、氧化物、酯化合物、硫醇(mercaptide)化合物及螯合物，其中可採用常溫固體者或前述之混合物。前述之中，較佳使用常溫下微粉末狀的有機錫化合物。

有機錫化合物，例如二硬脂酸二丁錫、二丁錫順丁烯二酸鹽聚合物、二丁錫雙(順丁烯二酸烷基酯)鹽、雙(二丁錫順丁烯二酸烷基酯)順丁烯二酸鹽、二丁錫 S,O-硫氫基碳酸鹽聚合物、二硬脂酸二辛錫、二辛錫順丁烯二酸鹽聚合物、二辛錫雙(順丁烯二酸烷基酯)鹽、雙(二辛錫順丁烯二酸烷基酯)順丁烯二酸鹽、二辛錫 S,O-硫氫基碳酸鹽聚合物、二辛酸二辛錫(dioctyl tin dioctoate)、氧化二辛錫等，其中可採用常溫固體者。

有機金屬觸媒的粒徑較佳為 $70\ \mu\text{m}$ 以下者，更佳為 $50\ \mu\text{m}$ 以下者。

有機金屬觸媒對多元醇的添加量，對於聚氨酯樹脂膜材料組使用的多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物的全量，較佳為 50~2,000ppm 的範圍，更佳為 80~1,500ppm 的範圍。為了調製所希望的反應性而添加上述有機金屬系觸媒，不能妨礙添加第 3 級胺系觸媒者。

硬化反應抑制劑可含有磷酸、亞磷酸、酸性磷酸酯、酸性亞磷酸酯之至少 1 種或前述之混合物，從可使用時間長及硬化時間短兩者皆能成立的觀點，較佳可採用碳數 1-18 的酸性磷酸酯及前述之混合物。上述酸性磷酸酯可例如磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸異丙酯(isopropyl acid phosphate)、磷酸丁酯(butyl acid phosphate)、磷酸 2-乙基己酯(2-ethyl hexyl acid phosphate)、磷酸雙(2-乙基己基)酯(bis(2-ethylhexyl) acid phosphate)、磷酸異癸酯(isodecyl acid phosphate)、磷酸月桂酯(lauryl acid phosphate)、磷酸十三酯(trideyl acid phosphate)、磷酸硬脂酸酯(stearyl acid phosphate)、磷酸異硬脂酸酯(isostearyl acid phosphate)、磷酸油酸酯(oleyl acid phosphate)、磷酸硬脂酸酯(stearyl acid phosphate)等。

硬化反應抑制劑對多元醇的添加量，對於聚氨酯樹脂膜材料組使用的多元醇及具有異氰酸酯基的預聚物之全量，較佳為 25~1,000ppm 的範圍，更佳為 40~750ppm 的範圍，再更佳者為 50~600ppm 的範圍。

其次，對於使用本實施型態的第 1 例或第 2 例之形成

於基材上的聚氰酯樹脂膜材料組之基材上形成聚氰酯樹脂膜的方法，以聚氰酯樹脂為塗料使用在基材上形成塗膜之方法為例，概略說明。

首先，常溫下混合本實施型態之聚氰酯樹脂膜材料組等於離型紙上，調製膜材料(原料)溶液。此時，調整多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物各含量，形成例如對多元醇中羥基 1 莫耳，具有異氰酸酯基端的預聚物中異氰酸酯基為 0.90~1.10，並在本實施型態第 1 例的情況，對於多元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物之混合液 100 質量部，添加 0.001~0.5 質量部比例的硬化用觸媒。膜材料(原料)為常溫下固體的情況時，以適當溫度加熱至液狀化為止。

接著，將液狀化的膜材料塗布於金屬板等基材上，之後使其乾燥、硬化。

此添加之硬化用觸媒為，在本實施型態第 2 例的聚氰酯樹脂膜材料組的情形中，使用上述有機金屬觸媒及並用硬化反應抑制劑，但是在本實施型態第 1 例之聚氰酯樹脂膜材料組之情形中，硬化用觸媒沒有特別限定，可適當使用例如三乙胺、三乙基二胺、N-甲基咪唑(imidazole)、N-乙基嗎啉(morpholine)、1,8-二氮雙環-5,4,0-十一烯-7(DUB)等的胺類；含有 Sn、Pb、Cd、Zn、Al、Zr、Bi、Mg、Fe、Ti、Cu、Co、Ni、In、Ca、Y、Ce、Sr、Mo、La 等金屬的蘋果酸鹽化合物、氧化物、酯化物、硫醇(mercaptide)化合物及螯合物等有機金屬類等，具體的為乙酸鈣、辛酸錫、二月桂基二丁錫、二月桂基二辛錫(DOTDL)

等有機金屬類。

以上說明之本實施型態之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組等，在基材上形成的聚氨酯樹脂膜的強度優良。聚氨酯樹脂膜的強度，如後述以 TB(張力強度)、EB(伸展性)及 TR(破裂強度)評價。

本實施型態之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組等，可作為塗料或形成於其他基材上的樹脂膜，適當使用。或者，除此以外，也可適用於接著劑、合成皮革及塑膠膜等。

[實施例]

列舉實施例及比較例，進一步說明本發明。本發明不限定於以下說明之實施例。

(多元醇的調製例)

聚氨酯樹脂膜材料組之材料之一的多元醇，以表 1 之各條件調配原料，在 2 公升可分離燒瓶中使氮氣起泡，及在 190℃ 攪拌 24 小時(60rpm)，使其進行酯交換反應而得。

[表 1]

	OH-1	OH-2	OH-3	OH-4	OH-5	OH-6	OH-7	OH-8	OH-9	OH-10
1,6-HD			50	70	45	59	56	44	38	
PCD-HG-1000		1000								800
PCD-HG-2000	1000		750		655	891	844	656	562	
PCD-HG-5000				630						
PCL-210			200		300	50	100	300	400	200
PCL-220				200						
PCL-320				100						
羥基價	56	112	112	100	112	112	112	112	112	112
平均官能基數	2	2	2	2.1	2	2	2	2	2	2
數平均分子量	2000	1000	1000	1200	1000	1000	1000	1000	1000	1000
性狀	常溫 液體	常溫 固體	常溫 液體	常溫 液體	常溫 液體	常溫 固體	常溫 固體	常溫 液體	常溫 液體	常溫 液體

表 1 及以下各表中，調配的各成分的量的單位皆為質量部。羥基價的單位為 mg KOH/g。

表 1 中以編號表示之各多元醇原料分別為下列者。

- 1,6-HD：1,6-己二醇。
- PCD-HG-1000：由 1,6-己二醇及碳酸二乙酯的脫乙醇反應所得的數平均分子量 1000 的聚碳酸酯二醇。
- PCD-HG-2000：由 1,6-己二醇及碳酸二乙酯的脫乙醇反應所得的數平均分子量 2000 的聚碳酸酯二醇。
- PCD-HG-5000：由 1,6-己二醇及碳酸二乙酯的脫乙醇反應所得的數平均分子量 5000 的聚碳酸酯二醇。
- PCL-210：在 1,4-丁二醇使 ϵ -己內酯開環結合所得的數平均分子量 1000 之二官能基聚己內酯二醇，起始劑為乙二醇。
- PCL-220：在 1,4-丁二醇使 ϵ -己內酯開環結合所得的數平均分子量 2000 之二官能基聚己內酯二醇，起始劑為乙二醇。
- PCL-320：在 1,4-丁二醇使 ϵ -己內酯開環結合所得的數平均分子量 2000 之三官能基聚己內酯二醇，起始劑為三羥甲基丙烷。

(聚異氰酸酯的調製例)

聚氨基酯樹脂膜材料組之材料之一的多異氰酸酯，如表 2 之各條件調配原料，在可分離燒瓶中使氮氣起泡，及 80 °C 4 小時的氨基(urethane)化反應。之後，在 140 °C、0.3Torr 進行薄膜蒸餾，去除未反應的 HDI 而獲得。

[表 2]

	NCO-1	NCO-2	NCO-3	NCO-4	NCO-5	NCO-6	C-HX
HDI	700	660	336	336	712	660	
PTG-250			200				
PTG-650	300						
PTG-1000		340					
PTG-2000				2000			
PPG-600					288		
PPG-1000						340	
收率(質量%)	45	45			45	45	
NCO(質量%)	8	5.8	15.7	3.6	9	3.6	21
黏度(mPa·s, 25°C)	1000	1500	300	常溫固體	300	500	2500

表 2 中，以編號表示之各聚異氰酸酯原料分別為下列者。

- HDI：六亞甲基二異氰酸酯
- PTG-250：數平均分子量 250 的聚丁二醇
- PTG-650：數平均分子量 650 的聚丁二醇
- PTG-1000：數平均分子量 1000 的聚丁二醇
- PTG-2000：數平均分子量 2000 的聚丁二醇
- PPG-600：數平均分子量 600 的聚丙二醇
- PPG-1000：數平均分子量 1000 的聚丙二醇

表 2 中異氰酸酯類的 C-HX 為下列者。

- C-HX：CORONATE HX(CORONATE®為 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. 登錄商標)，為六亞甲基二異氰酸酯之異氰脲酸酯(isocyanurate)變性的聚異氰酸酯，異氰酸酯含量=21.0%，黏度(25°C)，2500mPa·s。

(實施例 1~12 及比較例 1~6)

多元醇及聚異氰酸酯以表 3~5 各條件調配，相對於多

元醇及具有異氰酸酯基端的預聚物之混合液的 100 質量部，添加 0.01 質量部的作為硬化用觸媒之二月桂基二辛錫 (DOTDL)，調製聚氨酯膜 (film) 及評價。對於多元醇為常溫固體及經調配而固化者，在加熱熔融處理之後添加硬化用觸媒，調製聚氨酯膜 (film)，進行評價。

[表 3]

	實施例 1	實施例 2	比較例 1	實施例 3	比較例 2	比較例 3
多元醇	OH-3	OH-3	OH-3	OH-3	OH-3	OH-3
異氰酸酯	NCO-1	NCO-2	C-HX	NCO-4	NCO-5	NCO-6
多元醇與異氰酸酯的比例 (多元醇中的羥基/異氰酸酯中的異氰酸酯基(莫耳比))	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
多元醇與異氰酸酯的比例 (多元醇/異氰酸酯(質量比))	100/106	100/145	100/44	100/233	100/93	100/145
多元醇與異氰酸酯混合物的性狀	液體	液體	液體	液體	液體	液體
TB	60	40	15	20	5	- (未硬化)
EB	600	800	250	1000	1000	
TR	70	60	15	30	5	

[表 4]

	實施例 4	實施例 5	比較例 4	實施例 6	實施例 7	比較例 5	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
多元醇	OH-4	OH-4	OH-4	OH-5	OH-5	OH-5	OH-6	OH-7	OH-8	OH-10
異氰酸酯	NCO-1	NCO-2	C-HX	NCO-1	NCO-2	C-HX	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1
多元醇與異氰酸酯的比例 (多元醇中的羥基/異氰酸酯中的異氰酸酯基(莫耳比))	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
多元醇與異氰酸酯的比例 (多元醇/異氰酸酯(質量比))	100/102	100/102	100/43	100/106	100/145	100/44	100/106	100/106	100/106	100/106
多元醇與異氰酸酯混合物的性狀	液體	液體	液體	液體	液體	液體	- (多元醇 常溫固體)	- (多元醇 常溫固體)	- (多元醇 常溫固體)	常溫液體
TB	60	50	10	50	45	10	65	65	50	60
EB	700	800	150	600	600	300	500	550	600	600
TR	70	45	5	80	50	10	75	70	80	70

[表 5]

	實施例 1 (表 1 續載)	實施例 12	比較例 6
多元醇	OH-3	OH-8	OH-9
異氰酸酯	NCO-1	NCO-1	NCO-1
多元醇成分的調配比例 {(1,6-HD+PCD-HG-2000)/PCL-210(質量比)}	80/20	70/30	60/40
多元醇及異氰酸酯的比例(多元醇/異氰酸酯(質量比))	100/106	100/106	100/106
多元醇及異氰酸酯混合物的性狀	液體	液體	液體
TB	60	50	20
EB	600	600	800
TR	70	80	30

(特性評價)

將實施例 1~12 及比較例 1~6 之各條件的多元醇及異氰酸酯剛混合之後的液體，流於離型紙上，以塗布棒(bar coater)鑄成厚度 100 μ m、面積 300mm \times 300mm 的膜，120 $^{\circ}$ C 硬化 10 分鐘，得到聚氨酯膜(film)。以此聚氨酯膜作為樣本，進行以下各評估項目。

○TB(破裂時強度)

TB 根據 JIS K6251 為基準評價。TB 值的單位為 MPa。

根據用途希望 TB 值為 20 以上者之考量下，以此值為界線區別實施例及比較例。

○EB(破裂時伸展度)

EB 根據 JIS K6251 為基準評價。EB 值的單位為 %。

根據用途希望 EB 值為 300 以上者之考量下，以此值為界線區別實施例及比較例。

○TR(撕裂強度)

TR 根據 JIS K6252 為基準評價。TR 值的單位為 N/m。

根據用途希望 TR 值為 30 以上者之考量下，以此值為

界線區別實施例及比較例。

(實施例 13)

在 2 公升的可分離燒瓶中分別加入 1000g 的 OH-5、2g 的有機金屬觸媒(NW-96)、1g 的硬化反應抑制劑(JP-508)，25°C 攪拌 30 分鐘。根據此述，JP-508 與多元醇均勻混合，獲得 NW-96 分散於多元醇中狀態之多元醇預混合物(以下記為 OH-10)。NW-96 為有機錫化合物系觸媒之 KS-1010A-1(蘋果酸二-n-辛錫·聚合物；共同藥品株式會社製)及己二酸酯系可塑劑之 PN-250(株式會社 ADEKA 製)以等質量比調配，經 3 軸滾輪混鍊成 KS-1010-A 的粒徑成為最大 30 μm 為止而得的分散處理品，JP-508 為城北化學工業株式會社製的酸性磷酸酯：單(磷酸 2-乙基己酯)及雙(磷酸 2-乙基己酯)的混合物。

各自溫度調節為 25°C 的 NCO-1 及 OH-10，在 25°C 氛圍氣下混合 30 秒。剛混合之後的狀態為有機金屬成份分散的狀態。將此混合液 400g 裝入容量 500cc 的玻璃製樣本瓶中，在 25°C 氛圍氣下靜置之時，從混合經過 5 小時後皆保持流動性。從混合的 5 小時後之液體流於離型紙上，以塗布棒鑄成厚度 100 μm 、面積 300mm \times 300mm 的膜，150°C 硬化 3 分鐘，得到聚氨酯膜。所得之聚氨酯膜的 TB 為 50MPa、EB 為 600%、TR 為 80kN/m。

另一方面，將剛混合的液體流於離型紙上，以塗布棒鑄成厚度 100 μm 、面積 300mm \times 300mm 的膜，150°C 硬化 3 分鐘，得到聚氨酯膜。所得之聚氨酯膜的 TB 為 50MPa、EB

為 600%、TR 為 80kN/m。

(實施例 14)

在 2 公升的可分離燒瓶中分別加入 1000g 的 OH-5、0.2g 的 DOTDL(二月桂基二辛錫；常溫固體)、0.1g 的 JP-508，25°C 攪拌 30 分鐘，獲得 DOTDL 及 JP-508 與多元醇均勻形成的多元醇預混合物(以下記為 OH-11)。

各自溫度調節為 25°C 的 NC0-1 及 OH-11，在 25°C 氮圍氣下混合 30 秒。剛混合之後的狀態為均勻。將此混合液 400g 裝入容量 500cc 的玻璃製樣本瓶中，在 25°C 氮圍氣下靜置之時，從混合經過 30 分鐘無流動性，即使將玻璃瓶倒轉，液體也不會流出。

另一方面，將剛混合後之液體流於離型紙上，以塗布棒鑄成厚度 100 μ m、面積 300mm \times 300mm 的膜，150°C 硬化 3 分鐘，得到聚氨酯膜。所得之聚氨酯膜的 TB 為 50MPa、EB 為 600%、TR 為 80kN/m。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99105431

C08G18/32 (2006.01)

※申請日： 99. 2. 25

※IPC 分類：

C08G18/33 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組

二、中文發明摘要：

[課題]提供膜強度優良之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組。

[解決手段]聚氨酯樹脂膜材料組，由聚碳酸酯多元醇 (polycarbonate polyol) 與聚己內酯多元醇 (polycaprolactone polyol) 反應所得的多元醇、及由聚丁二醇 (polytetramethylene glycol) 與聚異氰酸酯反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物 (prepolymer) 所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例為質量比 65/35 以上。又，聚氨酯樹脂膜材料組，多元醇更包含常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，由聚碳酸酯多元醇(polycarbonate polyol)與聚己內酯多元醇(polycaprolactone polyol)反應所得的多元醇、及由聚丁二醇(polytetramethylene glycol)與聚異氰酸酯反應所得的具有異氰酸酯基端的預聚物(prepolymer)所形成，聚碳酸酯多元醇對聚己內酯多元醇的比例為質量比 65/35 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述多元醇及前述具有異氰酸酯基端的預聚物皆為常溫下液體狀。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述多元醇更包含常溫下微粉末狀的硬化反應用的有機金屬觸媒及硬化反應抑制劑。

4. 如申請專利範圍第 1-3 項任一項所述之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述多元醇為由聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇及脂肪族二醇(aliphatic glycol)反應而得者。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述聚碳酸酯多元醇由 1,6-己二醇(1,6-hexanediol)及碳酸二烷基酯(dialkyl carbonate)反應而得。

6. 如申請專利範圍第 1-3 項任一項所述之形成於基材

上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述聚異氰酸酯為脂肪族二異氰酸酯。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之形成於基材上的聚氨酯樹脂膜材料組，其特徵在於，前述脂肪族二異氰酸酯為六亞甲基二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於在例如形成於被塗裝基材上的無溶劑化聚氨基樹脂膜材料。

【先前技術】

聚氨基樹脂的利用領域涉及電子電氣材料、汽車鐵道車輛材料及土木建築材料等多種領域。

在這些聚氨基樹脂的利用領域中，有例如塗料。聚氨基樹脂塗料多用於建築、土木、建築物及車輛等領域，塗裝外觀優良，塗膜性能佳，且耐久性優良。

聚氨基樹脂塗料雖然多與有機溶劑一同使用，但是這種情形使環境問題及作業安全性問題等的改善成為大的課題。

為了解決此課題，使用的樹脂的水系化及無溶劑化分別被進行多種檢討(例如參考專利文獻1)。

但是，關於前者的水系化，具有作業面欠缺塗布面的