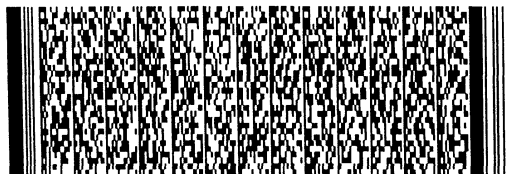


申請日期: 12.1.16	IPC分類
申請案號: 12102832	1089/03, 195115/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	經安定化水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液
	英文	Stabilized aqueous polyurethane-polyurea dispersions
二、 發明人 (共5人)	姓名 (中文)	1. 雷斯卻 2. 諾克思 3. 麥那
	姓名 (英文)	1. Thorsten RISCHE 2. Karin NAUJOKS 3. Jurgen MEIXNER
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國安那市安蘇得街3號 2. 德國伯斯市施德衛街2號 3. 德國可列佛市約瑟街56號
	住居所 (英文)	1. Am Sudfriedhof 3, 59423 Unna, Germany 2. Theodor-Storm-Weg 2, 51519 Burscheid, Germany 3. Josef-Brocker-Dyk 56, 47803 Krefeld, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人 (中文)	1. 白羅夫 2. 羅勞斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Rolf Braun, 2. Dr. Klaus Reuter



I262197

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共5人)	姓 名 (中文)	4. 費勒 5. 高尼
	姓 名 (英文)	4. Thomas FELLER 5. Eberhard KONIG
	國 籍 (中英文)	4. 5.
	住居所 (中 文)	4. 德國索林根市高德思街24號 5. 德國利佛可生城蓋林那街55號
	住居所 (英 文)	4. Goudastr. 24, 42659 Solingen, Germany 5. Gezelinallee 55, 51375 Leverkusen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



92019(9BAYER).ptd

一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/01/17	10201546.5	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張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

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

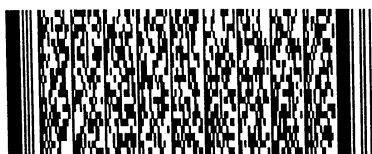
寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。



五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係有關於針對受熱變黃予以安定化之水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，及其製備與用途。

發明背景

水性黏結劑，特別是聚胺基甲酸酯-聚脲(PU)分散液，已被日漸廣泛地使用於基質之塗覆，於某些應用中，需以高溫乾燥塗覆物，而導致不欲之塗覆物變黃。

於玻璃纖維施膠之領域，PU 分散液被用做水性黏結劑，由於使用相對較高溫度於塗覆與乾燥之程序，以及於將已施膠的玻璃纖維，混料製成塑料母料，而使製得之塗覆物經常發生受熱變黃，但此非所欲。

舊有技藝揭示許多安定劑與添加物，其可減輕黏結劑之受熱變黃，但是於水性系統，如：PU 分散液，使用這些化合物時，經常僅能達到有限的程度，故以往技藝所揭示之系統，無法適當地達到防止水性 PU 分散液或由其所得塗覆物受熱變黃之需求。

US-A 5,216,078 揭示一種安定劑，其可顯著地減輕封端異氰酸酯，特別是以丁酮肟封端之異氰酸酯，之受熱變黃。此類化合物為胍加合物。

EP-A 0829500 敘述使用一種化合物之組合，做為封端聚異氰酸酯的安定劑，化合物之一具有至少一個 2,2,6,6-四甲基哌啶游離基，亦即所謂之 HALS(受阻胺光安定劑)游離基，另者則具有醯胍結構。

五、發明說明(2)

然而，前述系統之缺點為其僅適用於包含溶劑之修塗飾物、塗覆物、與施膠系統，而不適合水性系統。

水性 PU 分散液之製備，理論上為習知。製備此類分散液之各種可能方法總結於如：D. Dietrich 所著之回顧論文中(D. Dietrich，有機塗覆物之發展，第 9 期，第 281 頁(1981 年))。然而，舊有技藝中，至今尚未能以令人滿意的方式解決受熱變黃之難題。

因此，本發明之目的為提供一種 PU 分散液，其對於受熱變黃具有安定性，並且適合用做修飾物、膠料、與塗覆物中之單一組份或兩種組份黏結劑。

本目的之達成可藉使用依本發明之水性 PU 分散液，其可經由一些醯肼與立體位置受阻胺類之組合，防止受熱變黃。

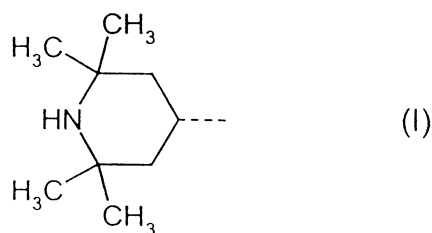
發明總論

本發明係有關於一種黏結劑組成物，其包含：

A)至少一種水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，與

B)至少一種安定劑，其包含：

a)至少一種胺，其具有結構單元如式(I)



五、發明說明 (3)

其未含醯肼基團，

b) 至少一種化合物，其具有結構單元如式(II)



與

5 c) 選擇地一種除 a) 與 b) 外之安定化合物。

本發明亦有關於一種製備此類黏結劑組成物之方法。

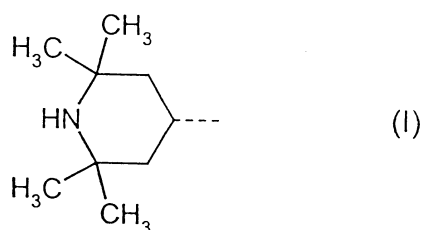
聚胺基甲酸酯分散液係於組份 a) 與 b) 之存在下製造，其可使組份 a) 與 b)，依所使用之等級，加至聚合物之架構中做為結構單元。

10 因此黏結劑組成物包含：

A) 至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其包含至少一種安定劑或安定劑混合物 B) 之結構單元，以下者為基質：

a) 至少一種具有通式(I)之胺，

15



20

其未含醯肼基團，

b) 至少一種具有通式(II)之化合物，



與

c) 選擇地一種除 a) 與 b) 外之安定化合物，

五、發明說明(4)

亦為本發明之主要內容。

此外，本發明亦有關於塗覆、黏合、與施膠之組成物，其包含依本發明之黏結劑組成物。

最後，本發明亦有關於玻璃纖維，其使用包含依本發明黏結劑組成物之施膠組成物予以施膠。

本發明之詳細敘述

黏結劑組成物包含 78.0 至 99.8 重量%之組份 A)，以 84.0 至 99.6 重量%為較佳，並以 90.0 至 99.0 重量%為最佳；及包含 0.2 至 22.0 重量%之組份 B)，以 0.4 至 16.0 重量%為較佳，並以 1.0 至 10.0 重量%為最佳，其中，以組份 A) 與 B) 之固體含量為基準，諸組份之總和為 100 重量%。

以總固體含量為基準，依本發明之黏結劑組成物包含：0.1 至 11.0 重量%包含如式(I)結構單元之胺類，以 0.2 至 8.0 重量%為較佳，並以 0.5 至 4.0 重量%為最佳；0.1 至 11.0 重量%包含如式(II)結構單元之醯肼類，以 0.2 至 8.0 重量%為較佳，並以 0.5 至 4.0 重量%為最佳；以及 0 至 5.0 重量%不同於 a) 與 b) 之安定劑 c)。

適合用做組份 A) 之 PU 分散液包括舊有技藝所習知者，PU 分散液(A)可包括下列組份：

A1) 聚異氰酸酯，

A2) 具有數目平均分子量 400 至 6000 之聚合多元醇，與

A3) 選擇地不同於組份 A2) 之單-或多元醇，與單-或聚胺，與至少一種化合物選自：

五、發明說明 (5)

A4) 具有至少一種離子性或潛在的離子性基團之化合物，與

A5) 非離子性之親水性化合物。

於本發明文中，潛在的離子性基團為一種可生成離子性基團之基團。

較佳之 PU 分散液(A)包含:7 至 45 重量%之 A1)，以 10 至 30 重量%為較佳，並以 8 至 27 重量%為最佳;50 至 91 重量%之 A2)，以 65 至 90 重量%為較佳，並以 65 至 85 重量%為最佳;0 至 15 重量%之 A5)，以 0 至 10 重量%為較佳，並以 0 至 8 重量%為最佳;0 至 12 重量%之離子性或潛在的離子性化合物 A4)，以 3 至 9 重量%為較佳，並以 3 至 8 重量%為最佳;與選擇地 0 至 30 重量%之化合物 A3)，以 0 至 10 重量%為較佳，並以 0 至 8 重量%為最佳;其中諸組份之總和為 100 重量%，而且組份 A4)與 A5)之總和不為零。

適合的二異氰酸酯(A1)包括具有分子量 140 至 400，並且具有與脂肪族、環脂肪族、芳脂肪族、與/或芳族結合之異氰酸酯基團者，實例包括:1,4-二異氰酸丁烷、1,6-二異氰酸己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二異氰酸戊烷、1,5-二異氰酸-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-與 2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸己烷、1,10-二異氰酸癸烷、1,3-與 1,4-二異氰酸環己烷、1,3-與 1,4-雙-(異氰酸甲基)-環己烷、1-異氰酸-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯或 IPDI)、4,4'-二異氰酸二環己基甲烷、1-異氰酸-1-甲基-4(3)-異氰酸甲基

五、發明說明 (6)

環己烷、雙-(異氰酸甲基)-原冰片烷、1,3-與 1,4-雙-(2-異
氰酸-丙-2-基)-苯(TMxDI)、2,4-與 2,6-二異氰酸甲苯
(TDI)、2,4'-與 4,4'-二異氰酸二苯基甲烷、1,5-二異氰酸
萘，與其混合物。

- 5 較佳之聚異氰酸酯為僅具有與脂肪族與/或環脂肪族
結合之異氰酸酯基團者，最佳者為 HDI、IPDI 與/或 4,4'-
二異氰酸二環己基甲烷。

- 10 亦適合者為聚異氰酸酯漆，製自前述之單體脂肪族、
環脂肪族、芳脂肪族、與/或芳族二異氰酸酯，及包含脲二
酮、異氰脲酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、亞
胺噁二嗪二酮、與/或噁二嗪三酮基團者，其敘述於如:J.
Prakt. Chem. 第 336 期(1994 年)，第 185 至 200 頁。

- 15 適合的聚合多元醇(A2)包括習知之多元醇，其具有數
目平均分子量 400 至 6000，與 OH 官能性為 1.8 至 4，實
例包括:聚丙烯酸酯、聚酯、聚內酯、聚醚、聚碳酸酯、聚
酯碳酸酯、聚縮醛、聚烯烴族、與聚矽氧烷。較佳之多元
醇具有數目平均分子量 600 至 2500，與 OH 官能性為 2 至
3。

- 20 適合之聚酯碳酸酯具有羥基基團，其係將碳酸衍生
物，如:碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、或光氣，與二醇進行反
應得到。適合之二醇包括:乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,3-
與 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-
雙羥基甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-
戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙

五、發明說明 (7)

酚 A、四溴雙酚 A、與經內酯修飾之二醇。

5 較佳之二醇組份包含 40 至 100 重量%己二醇，以 1,6-己二醇，與/或己二醇衍生物為較佳，其較佳者除 OH 端基基團外，尚具有醚或酯基團，實例包括：將 1 莫耳己二醇與至少 1 莫耳，以 1 至 2 莫耳為較佳，之己內酯反應得到的產物，如 DE-A 1770245 之所述，或由己二醇與其本身醚化製得之二-或三己二醇，此類衍生物之製備揭示於如：DE-A 1570540，亦可使用 DE-A 3717060 所述之聚醚-聚碳酸酯二醇。

10 聚碳酸酯多元醇大體上需為直鏈，但是可藉加入多元官能性組份，特別是低分子量多元醇，予以微量地分枝，實例包括：甘油、三甲基醇丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三甲基醇丙烷、季戊四醇、對環己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基糖苷，與 1,3,4,6-二脫水己糖醇。

15 適合之聚醚多元醇包括習知的聚四伸甲基二醇聚醚，其製備可藉如：經由陽離子環分裂進行四氫呋喃之聚合反應。其他適合的聚醚多元醇為將引發劑分子與苯乙烯氧化物、環氧丙烷、環氧丁烷、或環氧氯丙烷，特別是環氧丙烷，進行烷氧化反應製得者。

20 適合之聚酯多元醇包括：由多元醇，以二元與選擇地另外的三元醇為較佳，其與多元鹼羧酸，以二元鹼羧酸為較佳，進行反應之產物。製備聚酯時，代替純多元羧酸，亦可使用較低醇類之對應多元羧酸酐或對應多元羧酸酯，或其混合物。多元羧酸可為脂肪族、環脂肪族、芳族、與/

五、發明說明(8)

或雜環，並可選擇地由如：鹵素原子取代，與/或未飽和者。

單官能化醇類與單胺類，其適用於終止聚胺基甲酸酯預聚物者，可用做組份(A3)，較佳之單醇類，包括具有 1 至 18 個碳原子之脂肪族單醇類，如：乙醇、正丁醇、乙二
5 醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇，與 1-十六醇。較佳之單胺類為脂肪族單胺類，如：二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺、或 N,N-二乙醇胺。

多元醇、胺基多元醇、或聚胺皆為習知，其具有數目平均分子量低於 400 者，亦適合用做組份(A3)。

10 較佳之組份(A3)實例為：

a) 烷二醇類，如：乙二醇、1,2-與 1,3-丙二醇、1,4-與 2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-二甲基-丙二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇、與 2-甲基-1,3-丙二醇，

b) 醚二醇類，如：二乙二醇、三乙二醇、或氫醌二羥基乙基
15 醚，

c) 具有式(III)與(IV)之酯二醇類



其中

20 R 為一種伸烷基或芳烯游離基，其具有 1 至 10 個碳原子，以 2 至 6 個碳原子為較佳，

x 為 2 至 6，與

y 為 3 至 5，

如： α -羥基丁基 ε -羥基己酸酯、 ω -羥基己基 γ -羥基丁

五、發明說明(9)

酸酯、 β -羥基乙基己二酸酯、與雙(β -羥基乙基)對苯二甲酸酯，與

- d) 聚胺類，如：乙二胺、1,2-與 1,3-二胺丙烷、1,4-二胺丁烷、1,6-二胺己烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六伸甲基二胺之異構混合物、2-甲基-五伸甲基二胺、二乙烯-三胺、1,3-與 1,4-伸二甲苯二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-伸二甲苯二胺、與 4,4-二胺基-二環己基甲烷。本發明文中適合的二胺，亦為聯胺、聯胺水合物、與取代之聯胺，如：N-甲基聯胺、N,N'-二甲基聯胺、與其類同物，與酸二醯肼、己二酸、 β -甲基己二酸、癸二酸、羥基丙酸、與對苯二甲酸，脲胺基伸烷基醯肼，如： β -脲胺基丙酸醯肼(如：DE-A 1770591)，脲胺基伸烷基-卡巴嗪酯，如：2-脲胺基乙基卡巴嗪酯(如：DE-A 1918504)，與胺基胺基脲化合物，如： β -胺基乙基脲胺基-碳酸酯(如：DE-A 1902931)。

適合的離子性或潛在的離子性化合物(A4)包括：單-與二羥基羧酸、單-與二胺基羧酸、單-與二羥基磺酸、單-與二胺基磺酸、單-與二羥基膦酸、單-與二胺基膦酸，與其鹽類，實例包括：二甲基醇丙酸、羥基特戊酸、N-(2-胺基乙基)- β -胺基丙酸、2-(2-胺基-乙基胺基)-乙烷磺酸、乙二胺-丙烷磺酸、乙二胺-丁烷磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、離氨酸、或 3,5-二胺基苯甲酸。依照 EP-A 0916647 實例 1 之親水劑，與其鹼金屬，與/或銨鹽亦皆適用。亞硫酸氫鈉與丁-2-烯-1,4-二醇之加合物、聚醚磺酸鹽、2-丁烯

五、發明說明 (10)

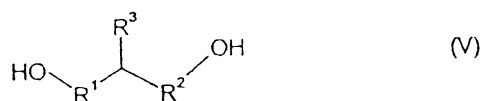
二醇與亞硫酸氫鈉之丙氧化加合物(如:敘述於 DE-A 2446440, 第 5 至 9 頁, 美國專利 4,108,814)、與建構材料, 如:可轉化成陽離子基團之 N-甲基二乙醇胺, 亦可用做親水性組份。

- 5 較佳之離子性或潛在的離子性化合物(A4)為具有羧基、羧酸酯、磺酸鹽基團、與/或銨基團者。最佳的離子性化合物(A4)為包含羧酸酯、與/或磺酸鹽基團之離子性或潛在的離子性基團者, 例如:N-(2-胺基乙基)-β-胺基丙酸之鹽類、或 2-(2-胺基乙基胺基)-乙烷磺酸、依照 EP-A 10 0916647 實例 1 之親水劑、與二甲基醇丙酸。

較佳之 PU 分散液(A)包含一種非離子性與離子性親水劑之組合物, 以非離子性與陰離子親水劑之組合物為最佳。

- 組份(A2)、(A3)、與(A4)中之羥基組份可包含雙鍵, 其可得自如:長鏈脂肪族羧酸或脂肪族醇。可使用烯族雙鍵予以官能化, 例如:藉加入烯丙基基團、或丙烯酸、或甲基 15 丙烯酸、與其對應之酯類。

- 20 聚胺基甲酸酯分散液(A)可包含非離子性親水性化合物(A5), 例如:具有至少一個羥基或胺基基團之聚氧基伸烷基醚類, 這些聚醚類包含比率 30 重量%至 100 重量%, 衍生自環氧乙烷之建構材料。同樣適合者為直鏈聚醚類, 其具有官能性 1 至 3, 而且化合物具有式(V)



五、發明說明(11)

其中

R^1 與 R^2 各自獨立地代表一具有 1 至 18 個碳原子之二價脂肪族、環脂肪族、或芳族游離基，其可被氧與/或氮原子中斷，與

- 5 R^3 代表一終端非為羥基之聚酯或聚醚，以聚醚為較佳，並以終端為烷氧基之聚環氧乙烷游離基為最佳。

- 水性聚胺基甲酸酯分散液(A)之製備係依習知方法進行，將聚異氰酸酯組份、聚合多元醇、與低分子量鏈增長劑反應，得到聚胺基甲酸酯，選擇地可使用一種能被分離的溶劑。適合的溶劑為習知，其包括：乙酸乙酯、乙酸丁酯、
10 1-甲氧基丙-2-基乙酸酯、3-甲氧基-正丁基乙酸酯、丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、環己酮、甲苯、二甲苯、氯苯、礦油精；含有取代的芳族之混合物，其已有商品，例如名為：
15 石腦油溶劑，Solvesso[®] (Exxon 化學公司，休士頓，美國)、Cypar[®] (殼牌化學公司，Eschborn，德國)、Cyclo Sol[®] (殼牌化學公司，Eschborn，德國)、Tolu Sol[®] (殼牌化學公司，Eschborn，德國)、Shellsol[®] (殼牌化學公司，Eschborn，德國)；碳酸酯，如：二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、1,2-碳酸乙酯、與 1,2-碳酸丙酯；內酯，如： β -丙內酯、 γ -丁內酯、 ϵ -己內酯、與 ϵ -甲基己內酯；二乙酸丙二醇酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基與丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、與其混合物。
20 較佳之溶劑為丙酮、2-丁酮、與 N-甲基吡咯烷酮，以丙酮

五、發明說明 (12)

為最佳。

5 於次一步驟中，將能夠中和之基團(潛在的離子性基團)選擇地轉化為鹽類形態，並轉移至水相。依中和之程度與離子性基團之含量，分散液可為非常微細地分割而具有溶液之外觀，或為非常粗之顆粒，二者皆有足夠的安定性，然而，以平均顆粒尺寸小於 300 奈米者為較佳，因為其可改善聚異氰酸酯之乳化作用，而可改良塗覆物之品質，固體含量可於 10 至 70 重量%之範圍內變化。

10 依本發明之黏結劑組成物以包含 PU 分散液(A)為較佳，其係藉習知之丙酮法製得。

可將過量之異氰酸酯基團反應，其可藉與多官能化具異氰酸酯反應性之化合物(A3)進行反應，用於此目的之較佳者為：水、聚胺類(A3)(以二-與三胺類為較佳)、醃胼、與 2-(2-胺基-乙基胺基)-乙烷磺酸之鈉鹽，亦可為端基係單胺者，如：二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺、與 N,N-二乙醇胺。

15

隨後可選擇地將所使用之溶劑藉蒸餾移除。

亦可使用聚丙烯酸酯修飾依本發明之黏結劑組成物，為達此目的，可在聚胺基甲酸酯分散液(A)之存在下，將烯族未飽和單體，如：(甲基)丙烯酸，與具有 1 至 18 個碳原子之醇類、苯乙烯、乙烯基酯、與/或丁二烯，進行乳液聚合反應，其敘述於如：DE-A 1953348、EP-A 0167188、EP-A 0189945 與 EP-A 0308115。

20

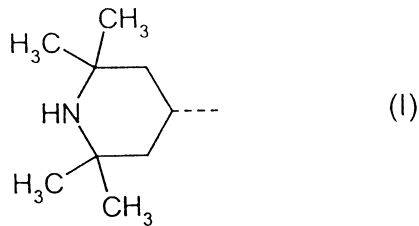
除一個或多個烯族雙鍵外，單體亦可包含官能性基

五、發明說明 (13)

團，例如：羥基、環氧基、甲基醇、或乙醯乙醯氧基基團，乳液聚合反應可於使用組份(B)修飾之前或之後進行。

依本發明之黏結劑組成物包含一種安定劑混合物 B)，其包含 a)一種胺，其具有一如式(I)之結構單元

5



10

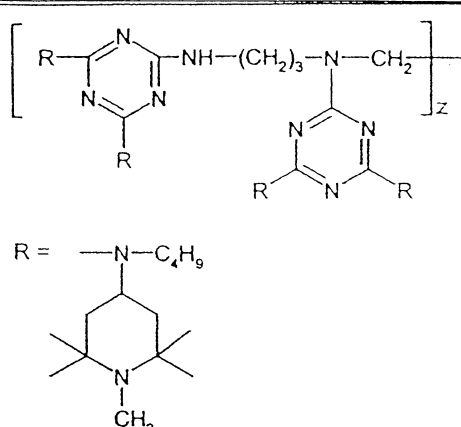
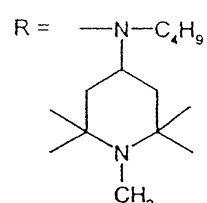
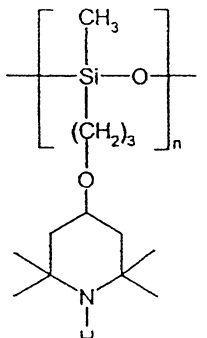
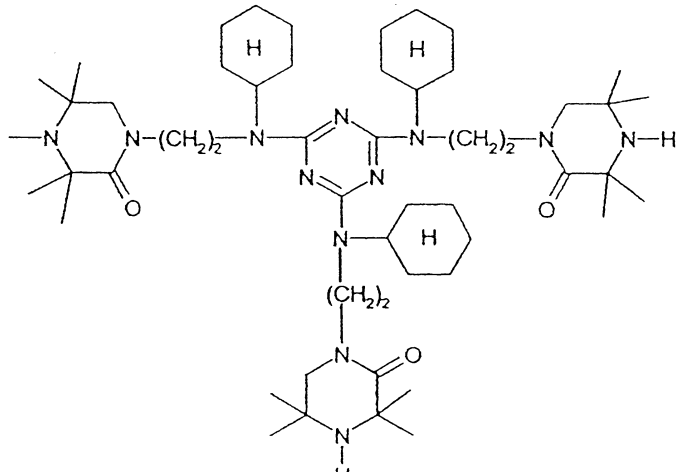
適合的組份 a)為具有一 2,2,6,6-四甲基哌啶游離基(HALS 環)者，HALS 環中之吡啶氮未被取代，而且完全無醯肼結構。較佳之化合物 a)為顯示於表 1 之化合物。

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

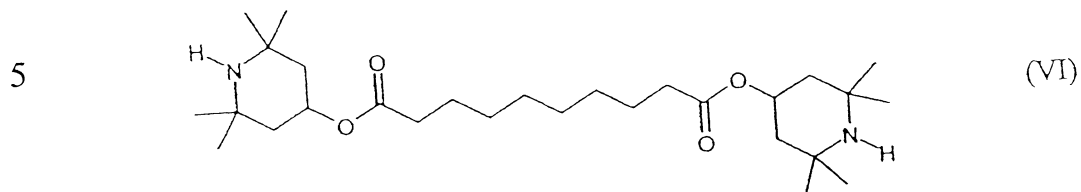
CAS 註冊編號	結構
71878-19-8	
90751-07-8	
154636-38-1	$R' = R \text{ or } H$ $R = \text{H}_3\text{C}_4\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N-C}_4\text{H}_9$
100631-44-5	

五、發明說明 (16)

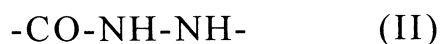
CAS 註冊編號	結構
115810-23-6	 R = 
164648-93-5	
96204-36-3	

五、發明說明 (17)

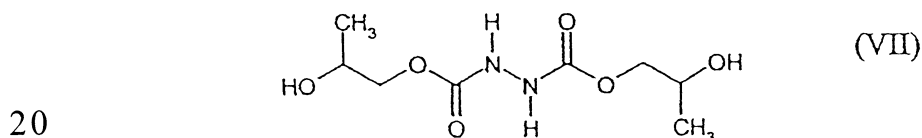
最佳者為一種具有式(VI)之化合物，例如：由 Ciba 特用化學品公司(Lampertheim，德國)出品，以商品名 Tinuvin 770 DF 販售者：



10 依本發明組成物之安定劑 B)亦包含一種具有式(II)之化合物 b)



15 適合的化合物 b)包括酸醯肼與酸二醯肼，例如：乙酸醯肼、己二酸醯肼、與己二酸二醯肼；及醯肼與環狀碳酸酯之醯肼加合物，敘述於如：EP-A 654490(第 3 頁，第 48 行至第 4 頁，第 3 行)。較佳者為使用己二酸二醯肼與 2 莫耳碳酸丙酯及 1 莫耳醯肼之加合物，其具有式(VII)



以使用 2 莫耳碳酸丙酯與 1 莫耳聯胺之加合物為最佳。

適合的化合物 c)包括抗氧化劑，例如：2,6-二-第三丁基-4-甲基酚；2-羥基苯基-苯并三唑類之紫外線吸收劑；HAL

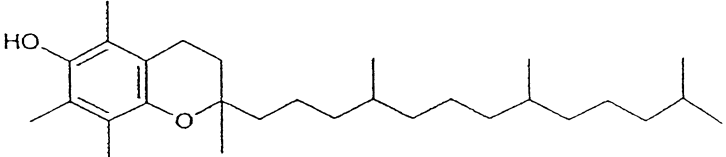
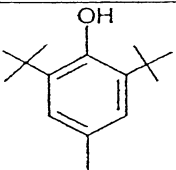
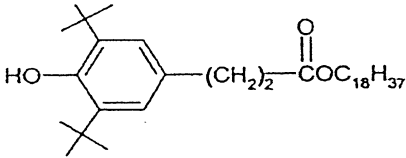
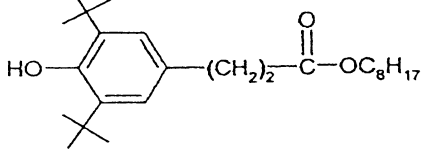
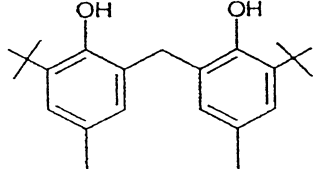
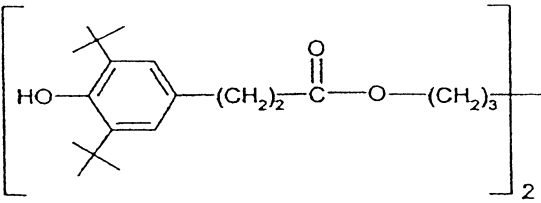
五、發明說明（18）

類之光安定劑，其中之氮原子已被取代，如：Tinuvin[®] 292 (Ciba 特用化學品公司，Lampertheim，德國)；與其他市售之安定劑，例如：敘述於”Lichtschutzmittel für Lacke”[塗飾用之光安定劑](A. Valet，Vincentz 出版社，漢諾威市，1996 年)，與”聚合材料之安定化”(H. Zweifel，Springer 出版社，柏林，1997 年，附錄 3，第 181 至 213 頁)，較佳之化合物 c)顯示於表 2。

裝
訂
線

五、發明說明 (19)

表 2: 化合物 c)

CAS 註冊編號	結構
10191-41-0	
128-37-0	
2082-79-3	
12643-61-0	
119-47-1	
35074-77-2	

五、發明說明 (20)

CAS 註冊編號	結構
23128-74-7	
976-56-7	
65140-91-2	
36443-68-2	
85-60-9	
90498-90-1	

五、發明說明 (21)

CAS 註冊編號	結構
1709-70-2	
1843-03-4	
G34137-09-2	
27676-62-6	
40601-76-1	
6683-19-8	

五、發明說明 (22)

CAS 註冊編號	結構
32509-66-3	
31851-03-3	
96-69-5	
90-66-4	
110553-27-0	
41484-35-9	

五、發明說明 (23)

CAS 註冊編號	結構
991-84-4	
103-99-1	
63843-89-0	
4221-80-1	
67845-93-6	
61167-58-6	

五、發明說明 (24)

CAS 註冊編號	結構
128961-68-2	
135-88-6	
26780-96-1	
101-72-4	
90-30-2	
68411-46-1	
10081-67-1	
32687-78-8	

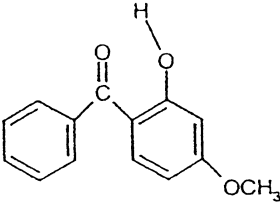
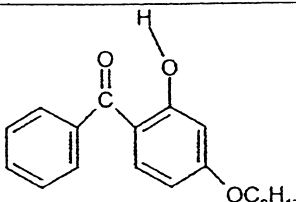
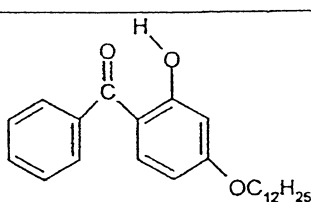
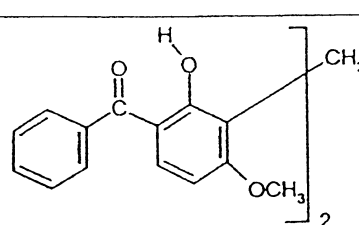
五、發明說明 (25)

CAS 註冊編號	結構
70331-94-1	
6629-10-3	
26523-78-4	
31570-04-4	
26741-53-7	
80693-00-1	
140221-14-3	

五、發明說明(26)

CAS 註冊編號	結構
38613-77-3	
118337-09-0	
3806-34-6	
80410-33-9	
693-36-7	
123-28-4	

五、發明說明 (27)

CAS 註冊編號	結構
16545-54-3	$\left[\text{H}_{29}\text{C}_{14}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_2 \text{S}$
2500-88-1	$\left[\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{S} \right]_2$
131-57-7	 Chemical structure of 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a methoxy group (OCH₃) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a hydrogen atom and an oxygen atom.
1843-05-6	 Chemical structure of 1-(4-octyloxyphenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and an octyloxy group (OC₈H₁₇) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a hydrogen atom and an oxygen atom.
2985-59-3	 Chemical structure of 1-(4-dodecyloxyphenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a dodecyloxy group (OC₁₂H₂₅) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a hydrogen atom and an oxygen atom.
43221-33-6	$\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})\text{H})(\text{O}(\text{CH}_2)_3) \right]_2$
57472-50-1	 Chemical structure of 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one with a terminal CH₂ group: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a methoxy group (OCH₃) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a hydrogen atom and an oxygen atom. The oxygen atom is further bonded to a CH₂ group.

五、發明說明 (28)

CAS 註冊編號	結構
2440-22-4	
3147-75-9	
3896-11-5	
3846-71-7	
23328-53-2	
25973-55-1	
36437-37-3	
3864-99-1	

五、發明說明 (29)

CAS 註冊編號	結構
70321-86-7	
103597-45-1	
84268-08-6	
147315-50-2	
2725-22-6	

五、發明說明 (30)

CAS 註冊編號	結構
23949-66-8	
35001-52-6	
7443-25-6	
106917-30-0	
41556-26-7	
65447-77-0	
78276-66-1	

裝訂線

5

依本發明之黏結劑組成物係由組份 A1)與組份 A2)，A3)，A4)，A5)，a)，b)及 c)以任何所欲順序進行反應而獲得，選擇地可借助一種有機溶劑。適合的製備 PU 分散液方法，為舊有技藝所習知，包括：乳化劑剪力法、丙酮法、預聚物混合法、熔體乳化法、酮亞胺法、固體自然分散法、與其衍生之方法，這些方法之總結顯示於”Methoden der organischen Chemie”[有機化學之方法](Houben-Weyl，第 4 版之補充與接續冊，第 E20 冊，H. Bartl 與 J. Falbe，Stuttgart，紐約，Thieme 1987 年，第 1617 至 1682 頁)。

較佳者為選擇地於催化劑之存在下，先將 A1)與組份 A2)， A5)， a)及 b)進行反應，隨後將得到之預聚物，選擇地連同組份 b)與/或 c)，溶解於一溶劑，再加入組份 A3)與/或 A4)，將獲得之親水性預聚物溶解於一溶劑中，並於其後之步驟，藉加入水使之轉化成一種水性分散液或溶

五、發明說明 (32)

液，此外，亦可另外添加組份 A3)與 A4)，於生成分散液後，則可藉蒸餾將有機溶劑移除。

5 依本發明之黏結劑組成物，其具有固體含量 10 至 70 重量%，以 20 至 60 重量%為較佳，並以 25 至 60 重量%為最佳。以組成物之總量為基準，有機溶劑之比率以低於 15 重量%為較佳，以低於 5 重量%為最佳。

10 使用依本發明之黏結劑組成物製備塗覆組成物時，可單獨地或與其他水性黏結劑一同使用，這些其他水性黏結劑包括：聚酯聚合物、聚丙烯酸酯聚合物、聚丁二烯聚合
物、聚乙酸乙酯聚合物、聚環氧化物聚合物、與其他聚胺基甲酸酯聚合物，其亦可與輻射固化黏結劑一同使用，如 EP-A 0753531 之所述。

15 依本發明組成物製得之塗覆物，可施加於任何所欲之基質，例如：金屬、木料、玻璃、玻璃纖維、碳纖維、石塊、陶瓷無機材料、水泥、硬質與軟質塑料、織造與非織造之織物、皮革、紙、硬質纖維、稻草、與瀝青，這些基質可選擇地於塗覆前施加習用之底塗層。較佳之基質為：玻璃纖維、碳纖維、金屬、織物、與皮革，最佳之基質為玻璃纖維。

20 依本發明之黏結劑組成物，可單獨地或與塗覆技術習知之添加物一同使用，其實例包括：非離子性與/或陰離子增稠劑、填料、顏料、蠟、處理用組成物、染料、溶劑、勻塗劑與交聯劑。

亦可於應用前添加交聯劑，以使用親水性聚異氰酸酯

五、發明說明 (33)

交聯劑為較佳。

可使用習知方法施加塗覆組成物，例如：塗刷、倒灌、以刀塗覆、噴霧、滾動、與沉浸，塗覆物可於室溫或至高為 200°C 之較高溫度下，予以乾燥。

- 5 依本發明之黏結劑組成物可予儲存、運送，並可於其後任何所欲時間予以加工。依所選擇聚胺基甲酸酯之化學組成，可得到具有不同性能之塗覆物，因此，可為軟黏的塗覆物，及熱塑性與彈性之產物，其具有廣大範圍之硬度，並可獲得硬度如玻璃之熱塑性塑料，故依本發明之黏結劑組成物亦可用做黏合劑，但以用於玻璃纖維之施膠為較佳。

- 10 依本發明之黏結劑組成物可單獨地用於玻璃纖維之施膠，或較佳地與其他黏結劑一同使用，如：聚丙烯酸酯分散液、聚胺基甲酸酯-聚丙烯酸酯混成分散液、聚乙醚或聚乙酯分散液、聚苯乙烯或聚丙烯腈分散液，其亦可與交聯劑一同使用，例如：封端之聚異氰酸酯、與胺基交聯樹脂，如：密胺樹脂。

- 15 製備膠水時，可使用依本發明之黏結劑組成物做為黏結劑組份，並可包含其他組份，例如：乳化劑、其他成膜樹脂、黏合促進劑、潤滑劑、與添加物，如：潤濕劑、或抗靜電劑。黏合促進劑、潤滑劑與添加物、製備膠水之方法、與玻璃纖維之施膠程序及其後續加工等，皆為習知，並敘述於如：K. L. Loewenstein，"連續性玻璃纖維之製造技術"，Elsevier 科學出版公司，阿姆斯特丹，倫敦、紐約，1983 年。

五、發明說明 (34)

用於製造玻璃細絲之兩種習知類型玻璃，如：E、A、C
與 S 玻璃，以及得自玻璃纖維製造商之其他習知產品，皆
適合做為施膠之玻璃纖維，用於製造連續性玻璃細絲之玻
璃類型中，E 玻璃纖維，由於其不含鹼、具高抗張強度與
5 高彈性模數，故為用於強化塑料之最重要者。

熱塑性與杜羅默聚合物皆可用做聚合物之母料。

本發明藉下列實例予以進一步說明，但不受其侷限，
實例中所有的份與百分率，除非另予指明，皆為重量份與
百分率。

10

實例

使用之化合物：

二胺基磺酸鹽： $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45%於水
中)

15

受熱變黃之測定：

將下述之黏結劑組成物施加至測試金屬板片，此板片
已使用一種得自 Spies & Hecker 公司之市售白色基質塗覆
物，塗覆一厚度為 120 微米之濕膜。將測試金屬板片於室
溫下乾燥 30 分鐘，再於 170°C 之乾燥烘箱中烘乾 30 分鐘，
20 隨後以 CIELAB 法進行顏色之測定，測得之正 b*值愈大
時，則由黏結劑組成物製得之塗覆物，其造成之顏色變黃
愈為嚴重。

五、發明說明 (35)

實例 1: 比較實例- 供玻璃纖維施膠用之舊有技藝 PU 分散液

Baybond® PU401(陰離子-非離子性 PU 分散液，具有固體含量 40%，與平均顆粒尺寸為 100 至 300 奈米，拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)。

實例 2: 比較實例

將 1377.0 公克聚酯 PE 170 HN(拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國，聚酯多元醇，OH 數目為 66，分子量為 1700)，66.8 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國，為以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均分子量 2250，OH 數目為 25)，與 0.1 公克 Desmorapid® Z(拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)加熱至 65°C，隨後在 65°C 下，將 499.5 公克異佛爾酮二異氰酸酯與 343.1 公克丙酮之混合物，於 5 分鐘之期間內添加，並於迴流下持續攪拌，直至達到理論之 NCO 值。將得到之預聚物在 50°C 下，溶解於 1760.4 公克丙酮中，而後將包含 47.3 公克己二酸二醯肼、9.0 公克聯胺水合物、21.4 公克異佛爾酮二胺、與 419.0 公克水之混合物，於 10 分鐘內計量加入。在加入 189.9 公克二胺基磺酸鹽後，持續攪拌 15 分鐘，並藉於 20 分鐘內添加 2628.1 公克水，以製得分散液，其後藉於真空下蒸餾以移除溶劑，獲得固體含量為 40.5%，具儲存安定性之分散液。

五、發明說明 (36)

實例 3: 比較實例

將 1496.0 公克聚酯 PE 170 HN(拜耳 AG 公司, Leverkusen, 德國, 聚酯多元醇, OH 數目為 66, 分子量為 1700), 54.0 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司, Leverkusen, 德國, 為以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚, 具有平均分子量 2250, OH 數目為 25), 與 0.1 公克 Desmorapid® Z(拜耳 AG 公司, Leverkusen, 德國)加熱至 65°C, 隨後在 65°C 下, 將 444.4 公克異佛爾酮二異氰酸酯與 352.0 公克丙酮之混合物, 於 5 分鐘內添加, 並於迴流下持續攪拌, 直至達到理論之 NCO 值。將得到之預聚物在 50°C 下, 溶解於包含 16.0 公克 Irganox® 245(Ciba 特用化學品公司, Lampertheim, 德國)、16.0 公克 Tinuvin® 770 DF(Ciba 特用化學品公司, Lampertheim, 德國), 與 1671.1 公克丙酮之溶液中。而後將包含 9.0 公克聯胺水合物、19.0 公克異佛爾酮二胺、與 121.6 公克水之溶液, 於 10 分鐘內計量加入。在加入 168.8 公克二胺基磺酸鹽後, 持續攪拌 15 分鐘, 並藉於 20 分鐘內添加 2971.9 公克水, 以製得分散液, 其後藉於真空下蒸餾以移除溶劑, 獲得固體含量為 40.4%, 具儲存安定性之分散液。

實例 4: 依照本發明

將 1377.0 公克聚酯 PE 170 HN(拜耳 AG 公司, Leverkusen, 德國, 聚酯多元醇, OH 數目為 66, 分子量為 1700), 60.8 公克聚醚 LB 25(拜耳 AG 公司, Leverkusen,

五、發明說明 (37)

德國，為以環氧乙烷/環氧丙烷為基質之單官能化聚醚，具有平均分子量 2250，OH 數目為 25)，與 44.6 公克具式 VII 之聯胺加合物(1 莫耳聯胺水合物與 2 莫耳碳酸丙酯之反應產物，分子量為 236)，與 0.1 公克 Desmorapid[®] Z(拜耳 AG 公司，Leverkusen，德國)加熱至 65℃，隨後在 65℃下，
5 將 499.5 公克異佛爾酮二異氰酸酯與 349.8 公克丙酮之混合物，於 5 分鐘內添加，並於迴流下持續攪拌，直至達到理論之 NCO 值。將得到之預聚物在 50℃下，藉加入包含 1880.0 公克丙酮、11.2 公克 Irganox[®] 245(Ciba 特用化學品
10 公司，Lampertheim，德國)、與 11.2 公克 Tinuvin[®] 770 DF(Ciba 特用化學品公司，Lampertheim，德國)，予以溶解。而後將包含 7.8 公克己二酸二醯肼、9.0 公克聯胺水合物、21.4 公克異佛爾酮二胺、與 136.6 公克水之溶液，於 10 分鐘內計量加入。在加入 189.9 公克二胺基磺酸鹽
15 後，持續攪拌 15 分鐘，並藉於 20 分鐘內添加 2942.7 公克水，以製得分散液，其後藉於真空下蒸餾以移除溶劑，獲得固體含量為 40.8%，具儲存安定性之分散液。

裝

計

線

五、發明說明 (38)

表 3:

	實例 1 Baybond® PU 401 (比較實例，舊有 技藝)	實例 2 (比較實例)	實例 3 (比較實例)	實例 4 (依本發明)
固體 含量[%]	40%	40.5	40.4	40.8
平均顆粒尺 寸[奈米]	100-300 奈米	161.0	165.5	162.7
具式 VII 之化 合物	-	-	-	X
Tinuvin 770 DF	-	-	X	X
己二酸二 醯肼	-	X	-	X
CIE/LAB b* 值	1.3	0.5	0.9	0.0

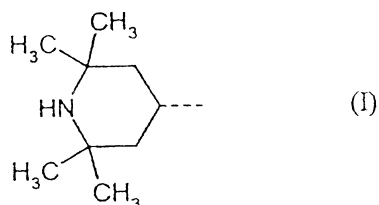
顯示於表 3 之結果証明，與舊有技藝之 PU 分散液(實例 1)及習知經安定化之 PU 分散液(實例 2 與 3)相較，依本發明實例 4 之 PU 分散液具有顯著地較少之變黃現象。

雖然本發明為了解說之目的已詳述於前，但需明瞭此細節僅為達此目的，其可被精於此方面技藝者，在不偏離本發明之精義，與可能受限於申請專利範圍之範疇下，而作改變。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 經安定化水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液）

本發明係有關於一種黏結劑組成物，其包含：

- A) 至少一種水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，與
- B) 至少一種安定劑，其包含：
 - a) 至少一種胺，其具有結構單元如式(I)



其未含醯肼基團，

- b) 至少一種化合物，其具有結構單元如式(II)
- CO-NH-NH- (II)

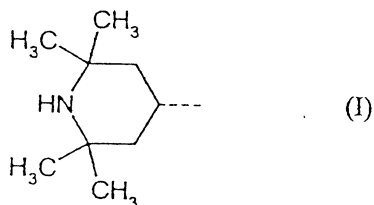
與

- c) 選擇地一種除 a) 與 b) 外之安定化合物。

聚胺基甲酸酯分散液係於組份 a) 與 b) 之存在下製造，其可使組份 a) 與 b)，依所使用之等級，加至聚合物之架構中做為結構單元。

因此黏結劑組成物包含：

- A) 至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其包含至少一種安定劑或安定劑混合物 B) 之結構單元，並以下者為基質：
 - a) 至少一種具有通式(I)之胺，



其未含醯肼基團，

- b) 至少一種具有通式(II)之化合物，
- CO-NH-NH- (II)

與

- c) 選擇地一種除 a) 與 b) 外之安定化合物。

亦為本發明之主要內容。

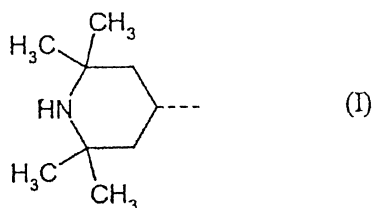
本發明亦有關於一種製備此類黏結劑組成物之方法。

此外，本發明亦有關於塗覆、黏合、與施膠之組成物，其包含依本發明之黏結劑組成物。

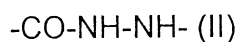
最後，本發明亦有關於玻璃纖維，其使用包含依本發明黏結劑組成物之施膠組成物予以施膠。

四、英文發明摘要（發明之名稱：Stabilized aqueous polyurethane-polyurea dispersions)

- The present invention relates to a binder composition containing
- A) at least one aqueous polyurethane-polyurea dispersion and
 - B) at least one stabilizer containing
 - a) at least one amine having a structural unit corresponding to formula (I)



- which has no hydrazide groups,
- b) at least one compound having a structural unit corresponding to formula (II)



and

- c) optionally a stabilizing compound other than a) and b).

The polyurethane dispersions are manufactured in the presence of components a) and b). It is possible for components a) and b), depending on the grade used, to be incorporated into the polymer framework as structural units.

For this reason binder compositions comprising

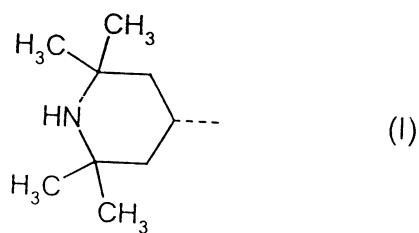
- A) at least one aqueous polyurethane dispersion, containing structural units of at least one stabilizing agent or mixture of stabilizing agents
- B) based on
 - a) at least one amine with the general formula (I),

(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：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(民國 95 年 4 月 6 日送呈)
(Submitted on April 6, 2006)

六、申請專利範圍

1. 一種黏結劑組成物，其包含：

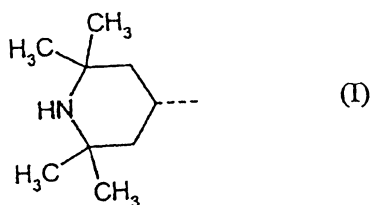
A)至少一種水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，與

B)至少一種安定劑，其包含：

a) 0.1 至 11.0 重量%之至少一種胺，其具有結構單元如

5

式(I)

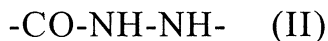


10

其未含醯肼基團，

b) 0.1 至 11.0 重量%之至少一種醯肼，其具有結構單元

如式(II)



15

與

c) 0 至 5.0 重量%之一種除 a)與 b)外之安定化合物，

其中百分率係以黏結劑組成物之總固體含量為基準。

2. 一種黏結劑組成物，其包含：

A)至少一種水性聚胺基甲酸酯分散液，其包含至少一種安

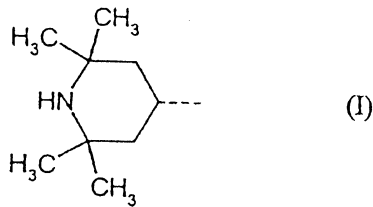
20

定劑或安定劑混合物之結構單元

B)以下者為基質：

a) 0.1 至 11.0 重量%之至少一種如式(I)之胺，

六、申請專利範圍



5

其未含醯肼基團，

b) 0.1 至 11.0 重量%之至少一種具有通式(II)之醯肼，



與

10

c) 0 至 5.0 重量%之一種除 a)與 b)外之安定化合物，

其中百分率係以黏結劑組成物之總固體含量為基準。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物，其包含 78.0 至 99.8 重量%之組份 A)，與 0.2 至 22.0 重量%之組份 B)，其中，以組份 A)與 B)之固體含量為基準，諸組份之總和為 100 %。

15

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物，其中特徵在於：聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(A)為下者之反應產物：

A1) 聚異氰酸酯，

A2) 具有數目平均分子量 400 至 6000 之聚合多元醇，與

20

A3) 選擇地不同於組份 A2)之單-或多元醇，或單-或聚胺與至少一種化合物選自：

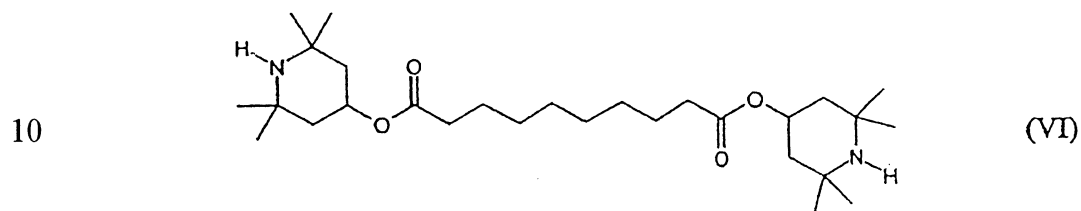
A4) 具有至少一種離子性或潛在的離子性基團之化合物，

與/或

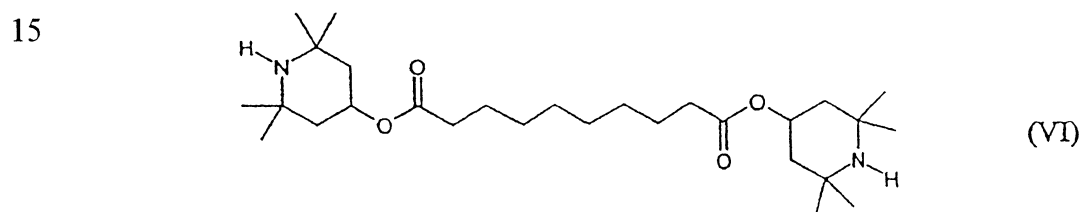
A5) 非離子性之親水性化合物。

六、申請專利範圍

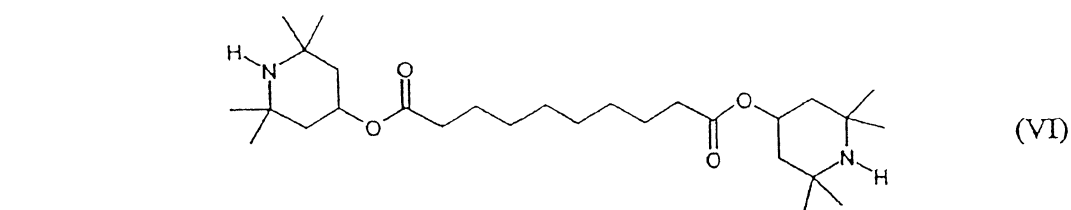
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物，其中聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(A)包含 7 至 45 重量%之 A1)，50 至 91 重量%之 A2)，0 至 15 重量%之 A5)，0 至 12 重量%之 A4)，與 0 至 30 重量%之 A3)，其中諸組份之總和為 100 重量%，及組份 A4)與 A5)之總和不為零。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物，其中胺 a) 包括一種如式(VI)之化合物



7. 根據申請專利範圍第 4 項之黏結劑組成物，其中胺 a) 包括一種如式(VI)之化合物

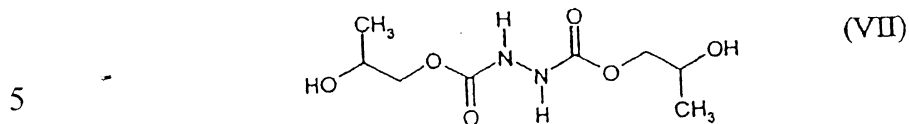


8. 根據申請專利範圍第 5 項之黏結劑組成物，其中胺 a) 包括一種如式(VI)之化合物

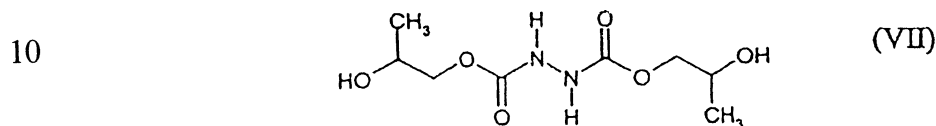


六、申請專利範圍

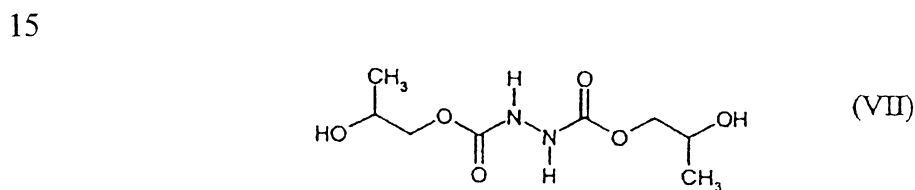
9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物，其中化合物 b) 包括一種如式(VII)之化合物



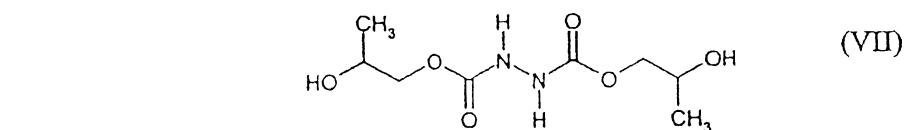
10. 根據申請專利範圍第 4 項之黏結劑組成物，其中化合物 b) 包括一種如式(VII)之化合物



11. 根據申請專利範圍第 5 項之黏結劑組成物，其中化合物 b) 包括一種如式(VII)之化合物



12. 根據申請專利範圍第 6 項之黏結劑組成物，其中化合物 b) 包括一種如式(VII)之化合物



裝訂線

5



10



15

20

16. 一種玻璃纖維之施膠劑，其包含根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物。

六、申請專利範圍

17. 一種黏合組成物，其包含根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物。
18. 一種塗覆組成物，其包含根據申請專利範圍第 1 或 2 項之黏結劑組成物。
- 5 19. 根據申請專利範圍第 9 項之黏結劑組成物，其用作為玻璃纖維之施膠劑。

裝

訂

線