

公告本**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：93/28098

※ 申請日期：93.9.17

※IPC 分類：C09J 175/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水性黏著性分散液 (二)

AQUEOUS ADHESIVE DISPERSIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾 / PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克 / KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安渥夫 / ARNDT, WOLFGANG

2. 穆魯格 / MUSCH, RUEDIGER

3. 潘克特 / PANSKUS, KNUT

4. 懷索森 / RISCHE, THORSTEN

5. 沃羅夫 / WERNER, RALF

6. 韓渥夫 / HENNING, WOLFGANG

國 籍：(中文/英文)

1.-6.皆為德國/Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 DE; 西元 2003 年 09 月 18 日; 10343675.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種水性聚合物分散液，其包括：a)一種聚胺基甲酸酯分散液，其具有一平均顆粒尺寸為 60 至 350 奈米，與 b)一種水性二氧化矽分散液，其具有二氧化矽顆粒之粒徑為 20 至 400 奈米，分散液係將聚胺基甲酸酯分散液(a)與二氧化矽分散液(b)混合製得。水性聚合物分散液可用於黏著劑組成物，其可用以將基材相互黏接，特別是鞋之結構組件之基材。

六、英文發明摘要：

An aqueous polymer dispersion that includes a) a polyurethane dispersion having an average particle size of 60 to 350 nm and b) an aqueous silicon dioxide dispersion having a particle diameter of the SiO₂ particles of 20 to 400 nm. The dispersion is prepared by mixing the polyurethane dispersion (a) with the silicon dioxide dispersion (b). The aqueous polymer dispersion can be used in adhesive compositions, which can be used to bond substrates together, especially substrates that are structural components of shoes.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【相關專利申請案之交互參考】

本專利申請案係依 35 U.S.C. §119 (a)-(d)聲稱下者之優先權：2003 年 9 月 18 日提出申請之德國專利申請案號 10343675.8。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於以聚胺基甲酸酯為基質之水性聚合物分散液，其製備方法，與其用途。

【先前技術】

以聚胺基甲酸酯為基質之黏著劑主要為包含溶劑之黏著劑，其被施加至待黏結之二基材，並予乾燥。藉隨後於室溫下承受壓力或經熱活化，緊接於接合操作後即可獲得一具有高起始強度之增強結合力。

為了生態之原因，對於適合的水性黏著性分散液，其可加工至對應水性黏著劑配方者，之需求日益增高。此類系統具有下列缺點：相較於包含溶劑之黏著劑，在將水蒸發後，即使乾燥的黏著膜已預先予以熱活化，其接合操作後隨即具有之起始耐熱性仍舊顯著地較低。

由先前技藝可得知二氧化矽產品於各種應用之用途：固體二氧化矽產品通常被用做填料或吸附劑，藉以控制流變性能、用做不同無機材料之黏結劑、做為半導體之磨光劑、或於膠體化學反應中做為一種凝集伙伴，於矽溶膠之案例中大多如此。例如：EP-A 0332928 揭示：於製造防火元件時，在矽溶膠之存在下，使用聚氯丁二

烯膠乳做為浸漬層，FR-A 2341537 與 FR-A 2210699 敘述將火成的二氧化矽與聚氯丁二烯膠乳併用，以供製造耐焰性發泡塑料之漆用或供瀝青之改良用，與 JP-A 06256738 敘述其與氯丁二烯/丙烯酸共聚物併用。

本發明係基於下列目的：提供水性黏著劑組成物，在將其施加至待膠黏並接合之基材後，具有高起始耐熱性，特別是於熱活化後。

【發明內容】

發明概述

本發明係有關於一種水性聚合物分散液，其包括：

- a) 一種聚胺基甲酸酯分散液，其具有一平均顆粒尺寸為 60 至 350 奈米，與
- b) 一種水性二氧化矽分散液，其具有二氧化矽顆粒之粒徑為 20 至 400 奈米。

本發明亦有關於一種製備前述聚合物分散液之方法，其係將聚胺基甲酸酯分散液(a)與二氧化矽分散液(b)混合，與選擇地添加習知用於黏著劑之助劑與添加劑。

本發明進一步有關於一種黏著劑組成物，其包括前述之聚合物分散液。

本發明另外有關於使用前述聚合物分散液將基材黏結在一起，特別是當基材為鞋之結構組件或為鞋時。

發明詳述

除於操作實例中或是經另外指明，所有用於本說明書與申請專利範圍中有關成份之數量、反應條件等之數

目或詞句，被明瞭在所有的案例中皆以”約略”一詞加以修飾。

令人驚訝地發現：於接合後顯示高起始耐熱性之黏著劑，可藉聚胺基甲酸酯分散液與水性二氧化矽分散液之一種適合的併用製得。

本發明係有關於水性聚合物分散液，其包括：

- a) 至少一種聚胺基甲酸酯分散液，其具有一平均粒徑為 60 至 350 奈米，以 20 至 80 奈米為較佳，依雷射對應光譜測定，與
- b) 至少一種水性二氧化矽分散液，其具有二氧化矽顆粒之粒徑為 20 至 400 奈米，以 30 至 100 奈米為較佳，以 40 至 80 奈米為特佳，依超離心法測定。

依本發明所使用之聚胺基甲酸酯分散液(a)包括聚胺基甲酸酯(A)，其為下列組份之反應產物：

- A1) 聚異氰酸酯，
 - A2) 聚合之多元醇與/或聚胺，其具有平均分子量為 400 至 8,000，
 - A3) 選擇地單-或多元醇，或單-或聚胺或胺基醇，其具有分子量至高為 400，
- 與至少一種化合物，選自：
- A4) 包含至少一種離子性或潛在離子性基團之化合物，與/或
 - A5) 非離子性之親水性化合物。

於本發明案中，潛在離子性基團為一種基團，其能

生成一種離子性基團者。

聚胺基甲酸酯(A)，其較佳者為製自: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%之離子性或潛在離子性化合物A4)，與選擇地0至30重量%之化合物A3)，其中A4)與A5)之總計為0.1至27重量%，與諸組份之加總為100重量%。

聚胺基甲酸酯(A)，其特佳者為組成自:10至30重量%之A1)，65至90重量%之A2)，0至10重量%之A5)，3至9重量%之離子性或潛在離子性化合物A4)，與選擇地0至10重量%之化合物A3)，其中A4)與A5)之總計為0.1至19重量%，與諸組份之加總為100重量%。

聚胺基甲酸酯(A)，其非常特佳者為製自:8至27重量%之A1)，65至85重量%之A2)，0至8重量%之A5)，3至8重量%之離子性或潛在離子性化合物A4)，與選擇地0至8重量%之化合物A3)，其中A4)與A5)之總計為0.1至16重量%，與諸組份之加總為100重量%。

適合的聚異氰酸酯(A1)為芳族，芳脂族，脂肪族，或環脂肪族聚異氰酸酯，亦可使用此類聚異氰酸酯之混合物。適合的聚異氰酸酯實例為:伸丁基-二異氰酸酯、六亞甲基-二異氰酸酯(HDI)、異佛爾酮-二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-與/或2,4,4-三甲基-六亞甲基-二異氰酸酯、異構之二(4,4'-異氰酸環己基)甲烷、或其任何所欲異構物含量之混合物、異氰酸甲基-1,8-辛烷-二異氰酸

酯、1,4-伸環己基-二異氰酸酯、1,4-伸苯基-二異氰酸酯、2,4-與/或 2,6-伸甲苯基-二異氰酸酯、1,5-伸萘基-二異氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷-二異氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三異氰酸酯、或其衍生物，其具有一胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、脲二酮、或亞胺噁二嗪二酮之結構，與其混合物。較佳者為六亞甲基-二異氰酸酯、異佛爾酮-二異氰酸酯、與異構之二(4,4'-異氰酸環己基)甲烷、與其混合物。

較佳之聚異氰酸酯為前述類型之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物，其僅具有與脂肪族與/或環脂肪族鍵結之異氰酸酯基團者，非常特佳之起始組份(A1)為以HDI、IPDI 與/或 4,4'-二異氰酸二環己基甲烷為基質之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物。

另外適合做為聚異氰酸酯(A1)之聚異氰酸酯為任何所欲之聚異氰酸酯，其具有一脲二酮、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/或噁二嗪三酮結構，與建構自至少二個二異氰酸酯，並且由單純的脂肪族、環脂肪族、芳脂族、與/或芳族二異氰酸酯經修飾製得，其被敘述於如:J. Prakt. Chem. 第 336 期(1994 年)，第 185 至 200 頁。

適合的聚合多元醇或聚胺(A2)具有一至少為 1.5 至 4 之 OH 官能性，例如: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、與聚矽氧烷。較佳之多元醇於一分子量範圍為 600 至 2,500，

並具有一 OH 官能性為 2 至 3。

可能的包含羥基基團之聚碳酸酯可藉將碳酸衍生物，如：碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、或光氣，與二醇進行反應獲得。可能之此類二醇如：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、1,4-二羥基甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A、四溴雙酚 A、與經內酯修飾之二醇。較佳之二醇組份包括 40 至 100 重量%之己二醇，以 1,6-己二醇與/或己二醇衍生物為較佳，較佳者為那些除終端 OH 基團外，尚包含醚或酯基團者，例如：依照 DE-A 1770245，由 1 莫耳己二醇與至少 1 莫耳，以 1 至 2 莫耳為較佳，之己內酯進行反應得到之產物，或由己二醇與其本身進行醚化反應獲得之二-或三己二醇，此類衍生物之製備可得知，例如：自 DE-A 1570540，亦可使用敘述於 DE-A 3717060 中之聚醚-聚碳酸酯二醇。

較佳之羥基-聚碳酸酯應為直鏈，但是其可藉加入多官能化組份，特別是低分子量多元醇，選擇地予以微量地分枝，適合用於此者如：丙三醇、三甲基醇丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、chinitol、甘露糖醇、與山梨糖醇、甲基糖苷、與 1,3,4,6-二脫水己糖醇。

適合之聚醚-多元醇為聚四伸甲基二醇聚醚，其於

聚胺基甲酸酯化學為習知，並可如：藉陽離子開環，經由四氫呋喃進行聚合反應製得。

其他適合的聚醚-多元醇為聚醚，例如：多元醇，其製備係使用起始分子，得自：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。

適合之聚酯-多元醇為如：多元醇，以二元與選擇地其他的三元醇，與多鹼基，以二鹼基羧酸為較佳，之反應產物。於製備聚酯時，代替游離的多元羧酸，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：其本性為脂肪族、環脂肪族、芳族、與/或雜環，與選擇地經取代，如：鹵素原子，與/或未飽和者。

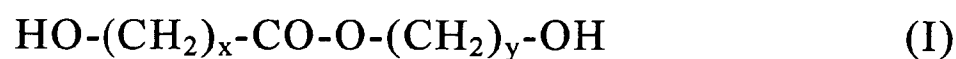
組份(A3)適合用於終止聚胺基甲酸酯預聚物，單官能化醇類與單胺類可用於此，較佳之單醇類為具有 1 至 18 個碳原子之脂肪族單醇類，例如：乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、或 1-十六醇。較佳之單胺類為脂肪族單胺類，例如：二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺、或 N,N-二乙醇胺、與 Jeffamin[®] M 系列之胺類(Huntsman 公司，歐洲，比利時)、或胺基-官能化之聚環氧乙烷與聚環氧丙烷。

具有分子量低於 400 之多元醇、胺基多元醇、或聚胺，其被大量地敘述於適宜的文獻中，亦適合用做組份(A3)。

較佳之組份(A3)如：

- a) 鏈烷二醇與-三醇，例如：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、1,4-環己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、二乙基辛二醇之位置異構物、1,2-與 1,4-環己二醇、氫化之雙酚 A[2,2-二(4-羥基環己基)-丙烷]、2,2-二甲基-3-羥基丙酸、2,2-二甲基-3-羥基丙酯、三甲基醇乙烷、三甲基醇丙烷、或丙三醇，
- b) 醚-二醇，例如：二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、或氫醌二羥基乙基醚，

- c) 具有式(I)與(II)之酯-二醇



其中

R 為一伸烷基或伸芳基基團，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，

例如： δ -羥基丁基- ε -羥基-己酸酯、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯、己二酸 β -羥基乙基酯、與對苯二甲酸二(β -羥基-乙基)酯，與

- d) 二-與聚胺，例如：1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、1,6-二胺基己烷、1,3-與 1,4-伸苯基二胺、4,4'-

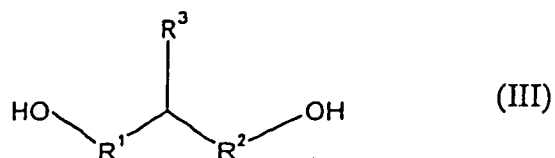
二苯基-甲烷二胺、異佛爾酮二胺、一種 2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構物混合物、2-甲基-五亞甲基二胺、二乙烯三胺、1,3-與 1,4-伸二甲苯二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-與-1,4-伸二甲苯二胺、4,4'-二胺基二環己基甲烷、胺基官能化之聚環氧乙烷或聚環氧丙烷，其可得自商品名為 Jeffamin[®]，D 系列者((Huntsman 公司，歐洲，比利時)、二乙烯三胺、與三乙烯四胺。於本發明案中適合的二胺亦為：聯胺、聯胺水合物、與取代之聯胺，如：N-甲基聯胺、N,N'-二甲基聯胺、與其類同物，以及酸二醯肼、己二酸、 β -甲基己二酸、癸二酸、羥基丙烯酸、與對苯二甲酸，脲胺基(semicarbazido)-伸烷基醯肼，如： β -脲胺基丙酸醯肼(例如敘述於：DE-A 1770591)，脲胺基伸烷基-卡巴嗪酯，如：2-脲胺基乙基卡巴嗪酯(例如敘述於：DE-A 1918504)，或亦為胺基胺基脲化合物，如： β -胺基乙基脲胺基-碳酸酯(例如敘述於：DE-A 1902931)。

組份(A4)包含離子性基團，其本性可為陽離子性或陰離子性。具有一種陽離子性或陰離子性分散作用之化合物為那些包含如：硫、銨、磷、羧酸鹽、磺酸鹽、或膦酸鹽基團、或是基團，其可藉鹽生成反應使之轉化成前述基團者(潛在的離子性基團)，可經由所存在之異氰酸酯-反應性基團加入大分子中，較佳之適合的異氰酸酯-反應性基團為羥基與胺基基團。

適合的離子性或潛在的離子性化合物(A4)如: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、及單-與二羥基膦酸、或單-與二胺基膦酸，與其鹽類，例如:二甲基醇丙酸、二甲基醇丁酸、羥基特戊酸、N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基-乙基胺基)-乙烷磺酸、1,2-或1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、乙二胺-丙基-或-丁基磺酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、胺基乙酸、丙胺酸、牛磺酸、離氨酸、3,5-二胺基苯甲酸、一種 IPDI 與丙烯酸之加成產物 (EP-A 0916647，實例 1)、與其鹼金屬與/或銨鹽、亞硫酸氫鈉與丁-2-烯-1,4-二醇之加合物、聚醚-磺酸鹽、2-丁烯二醇與亞硫酸氫鈉之丙氧化加合物，例如:敘述於 DE-A 2446440(第 5 至 9 頁，式 I 至 III)、與可轉化成陽離子基團之單元，如:N-甲基-二乙醇胺，可做為親水性建構組份。較佳之離子性或潛在的離子性化合物為那些具有羧基、或羧酸酯、與/或磺酸鹽基團、與/或銨基團者。特佳之離子性化合物為那些包含羧基、與/或磺酸鹽基團之離子性或潛在的離子性基團者，例如:下者之鹽類:N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基-乙基胺基)-乙烷磺酸、或 IPDI 與丙烯酸之加成產物 (EP-A 0916647，實例 1)、以及二甲基醇丙酸。

具有非離子性親水作用之適合化合物(A5)如:包含至少一個羥基或胺基基團之聚氧化伸烷基醚類，這些聚醚包含一含量為 30 重量%至 100 重量%及衍生自環氧乙

烷之單元。可使用之聚醚為直鏈結構之聚醚，並具有官能性介於 1 與 3 之間，而且化合物具有通式(III)



其中

R^1 與 R^2 各自獨立地於各案例中代表一具有 1 至 18 個碳原子之二價脂肪族、環脂肪族、或芳族基團，其可被氧與/或氮原子中斷，與

R^3 代表一終端為烷氧基之聚環氧乙烷基團。

具有非離子性親水作用之化合物亦如：單官能化聚伸烷基氧化物聚醚醇類，其具有一統計平均為每分子含有 5 至 70，以 7 至 55 為較佳，之環氧乙烷基團，此可使用習知方法，由適合的起始分子進行烷氧化反應得到（例如：於 Ullmanns 工業化學百科全書，第 4 版，第 19 冊，化學出版社，Weinheim，第 31 至 38 頁）。

適合的起始分子如：飽和之單醇類，例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構之戊醇、己醇、辛醇、與壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、異構之甲基環己醇或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基-甲基氧雜環丁烷(methyloxetane)、或四氫糠醇、二乙二醇單烷基醚，如：二乙二醇單丁基醚、未飽和醇類，如：烯丙醇、

1,1-二甲基烯丙醇、或油醇、芳族醇類，如：苯酚、異構之甲酚、或甲氧基苯酚、芳脂族醇類，如：苜醇、茴香醇、或肉桂醇、二元單胺類，如：二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、二-(2-乙基己基)-胺、N-甲基-與 N-乙基環己胺或二環己胺、與雜環二元胺類，如：嗎啉、吡咯烷、哌啶、或 1H-吡唑。較佳之起始分子為飽和之單醇類，特佳者為使用二乙二醇單丁基醚做為起始分子。

適合用於烷氧化反應之伸烷基氧化物特別為環氧乙烷與環氧丙烷，其可使用於烷氧化反應，以任何所欲之順序或亦可於一混合物中。

聚伸烷基氧化物聚醚醇類可為純聚環氧乙烷聚醚或混合的聚伸烷基氧化物聚醚，其伸烷基氧化物單元包括環氧乙烷單元至少為 30 莫耳%之程度，以至少 40 莫耳%之程度為較佳。較佳之非離子性化合物為單官能化混合之聚伸烷基氧化物聚醚類，其包含至少 40 莫耳%之環氧乙烷單元，與不高於 60 莫耳%之環氧丙烷單元。

較佳者為製備聚胺基甲酸酯(A)時使用一種非離子性(A4)與離子性(A5)親水劑之組合，以非離子性與陰離子性親水劑之組合為特佳。

水性聚胺基甲酸酯(A)之製備可於一個或多個階段進行，於一均相中，或者對於多階段反應之案例，部份於一分散相中。在加成聚合反應已完全地或部份地進行後，執行分散、乳化、或溶解之步驟，若是適當，可隨後於一分散相中再進行加成聚合反應或予修飾。

先前技藝所習知之所有方法皆可用於製備聚胺基甲酸酯(A)，例如：乳化劑-剪力、丙酮、預聚物-混合、熔體乳化、酮亞胺、與固態自發分散法、或其衍生者，這些方法之概要可參見有機化學之方法(Houben-Weyl，第4版之增補與其後諸冊，第E20冊，H. Bartl 與 J. Falbe 著，Stuttgart，紐約，1987年，第1671至1682頁)，較佳者為熔體乳化、預聚物-混合、與丙酮法，以丙酮法為特佳。

對於製備聚胺基甲酸酯預聚物，傳統地於起始時將未包含一級或二級胺基基團之組份(A2)至(A5)與一種聚異氰酸酯(A1)，其整體或部份加入反應器中，若是適當，使用一種可水溶混但對異氰酸酯基團呈惰性之溶劑予以稀釋，然而以不使用溶劑為較佳，加熱至相對較高之溫度，以於50至120°C之範圍為較佳。

適合的溶劑如：丙酮、丁酮、四氫呋喃、二噁烷、乙腈、二丙二醇二甲基醚、與1-甲基-2-吡咯烷酮，其不僅可於開始製備時加入，亦可選擇地隨後分成數部份添加，較佳者為使用丙酮與丁酮。反應可於常壓或增高之壓力，例如：高於溶劑，如：丙酮，之常壓沸點下進行。

習知用於加速異氰酸酯加成反應之催化劑如：三乙胺、1,4-二吡二環-[2,2,2]-辛烷、二丁錫氧化物、二辛酸錫、或二-十二烷酸二丁錫、二-(2-己酸乙酯)錫、或其他有機金屬化合物，可另外在起始時於相同時間加入或於後計量加入，以二-十二烷酸二丁錫為較佳。

於適當處，可將組份(A1)，(A2)，選擇地(A3)與(A4)與/或(A5)，其尚未於反應起始時加入且未包含一級或二級胺基基團者，隨後予以計量加入。於製備聚胺基甲酸酯預聚物時，異氰酸酯基團對於可與異氰酸酯反應之基團，其物質數量之比率為 0.90 至 3，以 0.95 至 2.5 為較佳，以 1.05 至 2.0 為特佳。組份(A1)至(A5)之反應部份地或完全地發生，以完全地發生為較佳，其係相對於下者之總量：可與(A2)至(A5)部份之異氰酸酯反應，且未包含一級或二級胺基基團之基團。轉化程度傳統地係藉監控反應混合物之 NCO 含量，為此可進行：二種光譜之測定，如：紅外線或近紅外線光譜、折射率之測定、與化學分析，如：所取樣品之滴定，可獲得包含游離異氰酸酯基團之聚胺基甲酸酯預聚物，其為物質或於溶液中。

在由(A1)與(A2)至(A5)製備聚胺基甲酸酯預聚物之後或期間，具有一陰離子性或陽離子性分散作用之基團會發生部份或完全之鹽生成，倘若此尚未於起始分子中進行。於陰離子基團之案例中，鹼類，例如：氨、碳酸銨或碳酸氫銨、三甲胺、三乙胺、三丁胺、二異丙基乙胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺、氫氧化鉀、或碳酸鈉皆可用於此，以三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、或二異伸丙基乙胺為較佳。此鹼類物質之數量介於陰離子基團物質數量之 50 與 100%之間，以介於 60 與 90%之間為較佳。於陽離子性基團之案例中，係使用硫酸二甲酯或琥珀酸。若僅使用含醚基團之非離子性親水性化合

物(A5)則可省略中和步驟。藉分散已包含中和劑之水，中和亦可與分散同時進行。

可能的胺組份為(A2)，(A3)，與(A4)，若是適當，依舊存在之異氰酸酯基團可與其反應。此種鏈增長可在分散前或分散期間於溶劑中，或在分散後於水中進行。若所使用之胺組份為(A4)，鏈增長以於分散前進行為較佳。

胺組份(A2)，(A3)，或(A4)能以經有機溶劑與/或經水稀釋之形態加至反應混合物中，較佳者為使用 70 至 95 重量%之溶劑與/或水。若有數種胺組份存在時，反應可以任何所欲之順序連續地進行，或藉添加一種混合物使其同時地進行。

為達到製備聚胺基甲酸酯分散液(A)之目的，可將聚胺基甲酸酯預聚物，選擇地使用劇烈的剪力，例如：強力的攪拌，或使用一射流分散器，可加至分散水中，或相反地，將分散水攪拌加入預聚物中。分子量之增加，若此尚未於均相中發生，可經由組份(A2)，(A3)中可能存在之異氰酸酯基團之反應，於隨後發生，所使用聚胺(A2)，(A3)之數量，視依舊存在之未反應異氰酸酯基團而定，較佳者為將含異氰酸酯基團之物質數量為 50 至 100%，以 75 至 95%為特佳，與聚胺(A2)，(A3)進行反應。

若是適當，可將有機溶劑蒸除，分散液具有一固體含量為 10 至 70 重量%，以 25 至 65 重量%為較佳，並

以 30 至 60 重量%為特佳。

依本發明之聚胺基甲酸酯分散液可就其本身使用，或與下者併用：習知之黏結劑、助劑、與添加劑，特別是光安定劑，如：紫外線吸收劑、與立體位置受阻之胺類(HALS)、與另外之抗氧化劑、填料、以及塗覆助劑，如：防沉劑、消泡劑、與/或潤溼劑、流動劑、反應性稀釋劑、塑化劑、催化劑、輔助溶劑、與/或增稠劑與添加劑，例如：分散劑、顏料、染料、或消光劑。特別是與聚胺基甲酸酯分散液或聚丙烯酸酯分散液，選擇地亦可為羥基官能化者併用，可無困難地進行。添加劑可緊接於加工前，加至依本發明聚胺基甲酸酯分散液中，然而，其亦可在分散黏結劑或黏結劑/交聯劑混合物之前或期間，添加至少一部份添加劑。選取與計量加入這些物質，其可加至個別的組份與/或整體之混合物中，對於專業人士皆屬習知。

二氧化矽之水性分散液已被熟知甚久，其可於各種結構之形態，視製備方法而定。

可獲得依本發明適合的二氧化矽分散液 b)，使用基質：矽溶膠、矽凝膠、煅製二氧化矽、或沉澱二氧化矽、或前述者之混合物。

矽溶膠為非結晶形二氧化矽於水中之膠體溶液，其亦被稱為二氧化矽溶膠，但通常簡稱為矽溶膠。二氧化矽存在於其中之形態為：表面經羥化之約球形顆粒，膠體顆粒之粒徑一般為 1 至 200 奈米，對應於顆粒尺寸之 BET

比表面積(依 G.N. Sears 之方法測定，分析化學，第 28 卷，第 12 期，第 1981 至 1983 頁，1956 年 12 月)為 15 至 2,000 平方公尺/公克。二氧化矽顆粒之表面具有一電荷，其被一對應之抗衡離子所抵消，促使膠體溶液之安定。矽溶膠之安定係使用具有 pH 為 7 至 11.5 之鹼的方法，並包含例如：少量的氧化鈉、氧化鉀、氧化鋰、氨、有機氮鹼類、四烷基銨氫氧化物、或鹼金屬、或鋁酸銨做為鹼化劑。矽溶膠亦可於一弱酸形態，其為半安定之膠體溶液，另外亦可將 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ 塗覆於表面藉以製備陽離子性配方之矽溶膠，矽溶膠之固體濃度為 5 至 60 重量%二氧化矽。

矽溶膠之製備方法主要包括下列製造步驟：經由離子交換去除水玻璃之鹼性、調節並安定二氧化矽顆粒之所欲特殊顆粒尺寸(分佈)、調節所欲之二氧化矽特殊濃度、若是適當，對二氧化矽顆粒進行表面修飾，例如：使用 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ 。這些步驟中未有二氧化矽顆粒於膠體溶解之狀態，此說明所存在分離的基本(primary)粒子，其具有高的黏結效率。

矽凝膠被明瞭意指膠狀地成形或未成形之二氧化矽，其彈性等同具有鬆散至稠密孔洞結構之固體，二氧化矽於高度稠密之聚二氧化矽形態，矽氧烷與/或矽烷醇基團存在於其表面。矽凝膠係由水玻璃與無機酸反應製得。

進一步將煅製二氧化矽與沉澱二氧化矽加以區分：

於沉澱法中，水於起始時加至反應容器中，隨後將水玻璃與酸，例如：硫酸，同時加入，膠體之基本粒子藉此步驟生成，並且於反應進行時，凝集與熔合在一起形成團塊，這些固體形態之二氧化矽基本粒子，經穩固地交聯得到次級團塊。

煅製二氧化矽可藉火焰水解法或借助電弧法製備，煅製二氧化矽之主要合成方法為火焰水解法，其中四氯矽烷於一氫氧焰中分解，由此程序生成之二氧化矽經 X-射線測定為非結晶形。煅製二氧化矽於其實質上無孔隙之表面上所含有之 OH 基團遠較沉澱二氧化矽為少，經由火焰水解法製得之煅製二氧化矽具有比表面積為 50 至 600 平方公尺/公克(DIN 66131)與基本顆粒尺寸為 5 至 50 奈米，經由電弧法製得之二氧化矽具有比表面積為 25 至 300 平方公尺/公克(DIN 66131)與基本顆粒尺寸為 5 至 500 奈米。

有關合成與固態二氧化矽性能之更多資料可參見如：K.H. Büchel，H.-H. Moretto，P. Woditsch 著，"無機化學工業"，Wiley VCH 出版社，1999 年，第 5.8 章。

若是使用一種離析的固體形態之二氧化矽原料，例如：煅製或沉澱二氧化矽，於依本發明所用之聚合物分散液，此會經由分散轉化成一種水性之二氧化矽分散液。

製備二氧化矽分散液時，可使用先前技藝之分散器，以適合用以產生高剪切速率者為較佳，

如:Ultraturrax 或溶解盤。

較佳者為使用水性二氧化矽分散液，其二氧化矽顆粒具有一基本顆粒尺寸為 20 至 400 奈米，以 30 至 100 奈米為較佳，並以 40 至 80 奈米為最佳，於沉澱二氧化矽之案例中，則予以研磨以減小顆粒尺寸。

較佳之依本發明聚合物分散液為那些：二氧化矽分散液 b)中之二氧化矽顆粒為分離的非交聯基本顆粒形態者。

同樣較佳者為：二氧化矽顆粒，其顆粒表面具有羥基基團者。

水性矽溶膠為用做水性二氧化矽分散液之特佳者。

於製備依本發明聚合物分散液時，選擇個別組份數量之比率，以使得得到之分散液具有一分散聚合物之含量為 30 至 60 重量%，其中聚胺基甲酸酯分散液(a)之含量為 55 至 99 重量%，與二氧化矽分散液(b)之含量為 1 至 45 重量%，百分率之數據係以非揮發性成份之重量為基準，並且加總至 100 重量%。

較佳之依本發明聚合物分散液，其包括：含量為 70 重量%至 98 重量%之一種聚胺基甲酸酯分散液(a)，與含量為 2 重量%至 30 重量%之一種矽溶膠分散液(b)，最佳者為包含 80 重量%至 93 重量%之分散液(a)與 20 重量%至 7 重量%之分散液(b)之混合物，百分率之數據係以非揮發性成份之重量為基準，並且加總至 100 重量%。

聚胺基甲酸酯分散液亦可選擇地包含其他的分散液，例如：聚丙烯酸酯、聚亞乙烯基氯化物、聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、聚氯丁二烯、或苯乙烯/丁二烯分散液，於至高為 30 重量%之含量。

依本發明聚合物分散液可選擇地包括其他用於黏著劑之助劑與添加劑，例如可添加：填料，如：石英粉、石英砂、重晶石、碳酸鈣、白堊、白雲石、或滑石，選擇地連同潤溼劑，例如：聚磷酸鹽，如：六偏磷酸鈉、苯磺酸、或聚丙烯酸銨或鈉等鹽類。填料之添加量為 10 至 60 重量%，以 20 至 50 重量%為較佳，潤溼劑之添加量為 0.2 至 0.6 重量%，所有的數據皆以非揮發性成份為基準。

其他適合的助劑例如：有機增稠劑，如：纖維素衍生物、藻酸酯、澱粉、澱粉衍生物、聚胺基甲酸酯增稠劑、或聚丙烯酸，其用量為 0.01 至 1 重量%，以非揮發性成份為基準、或無機增稠劑，如：膨潤土，其用量為 0.05 至 5 重量%，以非揮發性成份為基準。

亦可將滅霉劑加至依本發明黏著劑組成物以利保存，其用量為 0.02 至 1 重量%，以非揮發性成份為基準，適合的滅霉劑如：酚與甲酚之衍生物、或有機錫化合物。

增黏樹脂，例如：未經修飾或經修飾之天然產生樹脂，如：松香酯、碳氫化合物樹脂、或合成樹脂，如：酞酸酯樹脂，亦可選擇地以分散形態加至依本發明聚合物分散液(參見如：“Klebhharze”，R. Jordan, R. Hinterwaldner

著，第 75 至 115 頁，Hinterwaldner 出版社，慕尼黑，1994 年)。較佳者為烷基酚樹脂與萘烯酚樹脂分散液，其具有軟化點高於 70°C ，以高於 110°C 為特佳。

亦可使用有機溶劑，例如：甲苯、丙酮、二甲苯、乙酸丁酯、甲基乙基甲酮、乙酸乙酯、二噁烷、或其混合物，或者塑化劑，例如：以己二酸酯、酞酸酯、或磷酸酯為基質者，用量為 0.5 至 10 重量份，以非揮發性成份為基準。

本發明亦提供一種製備依本發明聚合物分散液之方法，其特徵在於：將聚胺基甲酸酯分散液(a)與二氧化矽分散液(b)相混合，並選擇地添加習知用於黏著劑之助劑與添加劑。

一種製備依本發明聚合物分散液之較佳方法，其特徵在於：首先將聚胺基甲酸酯分散液(a)與用於黏著劑之助劑與添加劑相混合，並於混合期間或於其後加入矽溶膠(b)。

黏著劑配方可依習知方法施加，例如藉：刷塗、灌塑、刀塗、噴霧、輥壓、或浸漬，黏著劑薄膜可於室溫或至高為 220°C 之高溫予以乾燥。

黏著劑配方可使用單一組份，或以習知方式併用交聯劑。

依本發明聚合物分散液可用做黏著劑，例如：用於膠接任何相同或不同性質之所欲基材，如：木料、紙、塑料、織物、皮革、橡膠、或無機材料，如：陶瓷、缸

瓷、玻璃纖維、或水泥。

【實施方式】

實例

1.1 使用之物質

表 1: 聚胺基甲酸酯分散液

分散液	產品	送料形態	供應商
A	Dispercoll® U 53	一種脂肪族羥基聚酯-聚胺基甲 酸酯之 40%分散液; 粒徑 100 奈米 最低活化溫度: 45-55°C pH 6.0-9.0	拜耳公司, Leverkusen, 德國
B	Dispercoll® U 54	一種脂肪族羥基聚酯-聚胺基甲 酸酯之 50%分散液; 粒徑 200 奈米 最低活化溫度: 45-55°C pH 6.0-9.0	拜耳公司, Leverkusen, 德國

表 2: 二氧化矽

產品	供應商	送料形態	類型
Dispercoll® S 5005	拜耳公司， Leverkusen， 德國	矽溶膠分散液，50% BET 50 平方公尺/公克 pH 9 顆粒尺寸 50 奈米	矽溶膠
Dispercoll® S 3030	拜耳公司， Leverkusen， 德國	矽溶膠分散液，30% BET 300 平方公尺/公克 pH 10 顆粒尺寸 9 奈米	矽溶膠

表 3: 交聯劑

產品	官能性	製造商
Desmodur® DN	以 HDI*)為基質之脂肪族交聯異氰酸酯 黏度 1,250 ± 300 mPas NCO 含量 21.8 ± 0.5%	拜耳公司， Leverkusen， 德國

*) 90.77 重量%之聚合的親水性六亞甲基二異氰酸酯(HDI)三聚物 (Desmodur® N3600)，4.78 重量%之一種起始自環氧乙烷/環氧丙烷之內乳化劑，其係以單官能化醇為基準，OH 數為 40

1.2 測定方法

1.2.1 於衝擊活化後測定軟質聚氯乙烯上之剝離強度

測試係依照 EN 1392 進行:於尺寸為 100 x 30 毫米之軟質聚氯乙烯(30%酞酸二辛酯，DOP)，並以砂磨紙(粒面 80)令其粗糙之二片測試樣品上，使用刷子將分散

液施加於經粗糙表面之雙側，再於室溫下乾燥 60 分鐘。隨後將測試樣品衝擊活化，使用一得自 Funk 公司之紅外線燈(衝擊活化器 2000)持續輻照黏著性表面 10 秒鐘，於此操作期間，將黏著劑薄膜加熱至一表面溫度為 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 。經黏著劑塗覆之測試樣品，其係藉將經活化之黏著性諸層相互依附地鋪設並於一壓機中予以壓按(60 秒，4 巴之線壓)，在熱活化後立即發生膠接。撕裂試驗係在室溫下，於一市售之拉伸試驗機上進行。強度數值係於緊接膠接後與三日後予以測定，測試樣品儲存於 23°C 與 50% 之相對溼度下。

1.2.2 於山毛櫸木/硬質聚氯乙烯上測定起始耐熱性 (IHR)

材料：

- 山毛櫸木測試樣品 50 x 150 x 4 毫米
- 聚氯乙烯薄膜 (Renolit 32052096 Strukton; Renolit Worms, 德國)

Desmodur® DN

施加黏著劑：

- 施加單組份之黏著劑，使用一刮刀，200 微米

大氣蒸發時間：

- 在施加黏著劑後，於室溫下至少經 3 小時

壓按條件：

- 於壓按壓力 4 巴，接合溫度 77°C 下進行 10 秒鐘

乾燥箱中之試驗條件：

-- 80°C 之循環空氣乾燥箱，載重 2.5 公斤

程序：

使用一刮刀(200 微米)將單組份之黏著劑施加至木質測試樣品，切割薄膜使其於邊緣摺疊 3 次後之總長度為 12 公分。於施加黏著劑 3 小時後，將木質測試樣品接合至薄膜，在有效壓力 4 巴與接合溫度 77°C 下，於一薄膜壓機上進行 10 秒鐘。

緊接地隨即將未載重之複合物置放於熱安定之乾燥箱中持續 3 分鐘，而後使其載重 2.5 公斤持續 5 分鐘。對於此，木質測試樣品係被懸掛於熱乾燥箱中，而載重之夾鉗裝置鉗緊於薄膜上，而薄膜已被摺疊 3 次予以強化。當時間之末端到達時，立即移除載重及鬆開複合物，測量剝離區域並以[毫米/分鐘]予以記錄。

1.3 製備黏著劑組成物

製備配方時，將聚胺基甲酸酯分散液起始地加至一玻璃燒杯中，於攪拌下添加二氧化矽。對於二成份膠接，將 100 重量份之分散液與 3 重量份之可乳化交聯異氰酸酯進行均質化至少 2 分鐘，此混合物可使用約 2 小時。

表 4： 配方

產 品	配 方 (數 據 於 重 量 份)					
	1	2	3	4	5	6
聚胺基甲酸酯分散液：						
A	100	100	100			
B				100	100	100
二氧化矽類型						
Dispercoll® S 5005	--	26		--	32.5	
Dispercoll® S 3030	--		43	--		54.1

1.4 結果

1.4.1 於軟質聚氯乙烯上測定剝離強度

表 5: 軟質聚氯乙烯之剝離強度

實例編號	配方編號	Desmodur DN [點數]	剝離強度 立即地 [N/毫米]	剝離強度 3 日後 [N/毫米]
1*	1	--	5.0	10.2
2*	1	3	3.5	10.1
3	2	--	6.1	9.5
4	2	3	5.2	9.5
5*	3	--	1.0	1.0
6*	3	3	0.9	2.3
7*	4	--	6.1	8.9
8*	4	3	5.5	8.7
9	5	--	5.5	5.4
10	5	3	5.4	7.0
11*	6	--	1.4	0.2
12*	6	3	1.6	0.8

*: 比較實例

由表 5 可知:添加 Dispercoll® S 5005 具有之強化效果,與未經配方之聚胺基甲酸酯分散液者屬相同程度,含有 Dispercoll® S 3030 之配方於軟質聚氯乙烯上,對於剝離強度具有顯著的惡化影響。

1.4.2 於山毛櫸木/硬質聚氯乙烯上測定起始耐熱性

表 6：起始耐熱性

實例編號	配方編號	IHR [毫米/分鐘]
13*	4	9.8
14	5	1.9
15*	6	剝離

* 比較實例

由表 6 可知：相較於未經配方之聚胺基甲酸酯分散液，添加 Dispercoll[®] S 5005 對於起始耐熱性具有顯著的改良效果，包含 Dispercoll[®] S 3030 之配方導致測試樣品之完全剝離。

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。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種水性聚合物分散液，其包括：

a) 聚胺基甲酸酯分散液，其具有一平均顆粒尺寸為 60 至 350 奈米，且其係下列之反應產物：

A1) 聚異氰酸酯，與

A2) 聚合之多元醇與/或聚胺，其具有平均分子量為 400 至 8,000，

A3) A2)以外之一元醇或多元醇、或 A2)以外之單胺或聚胺、或胺基醇，

與至少一種化合物，選自：

A4) 包含至少一種離子性或潛在離子性基團之化合物，或

A5) 非離子性之親水性化合物，

其條件為如果單胺存在，則該單胺係選自由二乙胺、二丁胺、胺基-官能化之聚環氧乙烷與胺基-官能化之聚環氧丙烷所成之群組，

其中該反應產物含 7 至 45 重量%之 A1)，50 至 91 重量%之 A2)，0 至 30 重量%之化合物 A3)，0 至 12 重量%之 A4)與 0 至 15 重量%之 A5)，其中 A4)與 A5)之總計為 0.1 至 27 重量%，且諸組份之加總為 100 重量%；

與

b) 水性二氧化矽分散液，其具有二氧化矽顆粒之粒徑為 20 至 400 奈米，

其中該水性聚合物分散液為黏著劑組成物，且含 80 重量%至 93 重量%之聚胺基甲酸酯分散液與 7 重量%至 20 重量%之水性二氧化矽分散液。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒之粒徑為 30 至 100 奈米。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒之粒徑為 40 至 80 奈米。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒係分離的未交聯初級(primary)粒子形態。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒於其顆粒表面具有羥基基團。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之水性聚合物分散液，其中水性二氧化矽分散液 b) 為水性矽溶膠。
7. 一種製備根據申請專利範圍第 1 項之聚合物分散液之方法，其包括：將聚胺基甲酸酯分散液(a)與二氧化矽分散液(b)相混合。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括添加習知用於黏著劑之助劑與添加劑。
9. 一種基材，其係使用根據申請專利範圍第 1 項之聚合物分散液相互黏接。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之基材，其中基材為鞋之結構組件或為鞋。
11. 根據申請專利範圍第 2 項之水性聚合物分散液，其

中二氧化矽顆粒係分離的未交聯初級粒子形態。

12. 根據申請專利範圍第 3 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒係分離的未交聯初級粒子形態。
13. 根據申請專利範圍第 2 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒於其顆粒表面具有羥基基團。
14. 根據申請專利範圍第 3 項之水性聚合物分散液，其中二氧化矽顆粒於其顆粒表面具有羥基基團。
15. 根據申請專利範圍第 2 項之水性聚合物分散液，其中水性二氧化矽分散液 b) 為水性矽溶膠。
16. 根據申請專利範圍第 3 項之水性聚合物分散液，其中水性二氧化矽分散液 b) 為水性矽溶膠。