



# 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：97125313

※ 申請日期：97-11-17

※IPC 分類：C08J 3/03

## 一、發明名稱：(中文/英文)

水性聚胺甲酸酯分散液及其製法與用途

AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION AND METHOD FOR MAKING AND USING SAME

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1) 艾瑞克·荷華·克林郡伯格 / KLINGENBERG, ERIC HOWARD

2) 夏菲·尼沙拉利·法吉爾 / FAZEL, SHAFIQ NISARALI

國籍：(中文/英文) 1)~2)美國 / U.S.A.

#### 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：

美國；2003/11/18；10/715,916

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。

## 九、發明說明：

### 發明所屬之技術領域

本發明涉及水性聚胺甲酸酯分散液及其製造和使用方法。

### 先前技術

聚胺甲酸酯聚合物一般在其主鏈結構中含有胺基甲酸酯基 (  $-\text{NHCOO}-$  ) — 本文中 也稱為胺酯基 — 和脲基 (  $\text{CO}(\text{NH})_2$  )。它們典型地是通過一種二異氰酸酯與一種多醇和多胺的反應生成的。近幾年來，水性聚胺甲酸酯分散液日益增多地用於各種多樣用途，例如但不限於墨，表面塗料如屋頂漆、地面漆、撓性塗料、塑膠型塗料、和特種塗料，以及粘合劑。先有技術提供了水性聚胺甲酸酯分散液及其製造方法的很多實例，例如但不限於美國專利 4,528,323；4,871,798；5,124,400；5,270,433；5,432,228；5,494,960；5,576,382；5,616,400；5,703,158；5,981,650；和 6,433,073。

聚胺甲酸酯粘合劑因優異的粘合、可撓曲性、韌性、高粘結強度、和快固化速度而知名。在某些用途上，聚胺甲酸酯粘合劑依靠的是有多官能異氰酸酯端基的預聚物與水分的固化或該粘合劑與基材例如木材和纖維素纖維的反應。雙組分粘合劑由用低當量二醇、多醇、二胺、或多胺固化的異氰酸酯預聚物組成。這樣的系統可以作為淨相或作為溶液使用。這兩種組分在施用前保持分離。雙組分聚

胺甲酸酯系統也用來作為熱熔性粘合劑。水性粘合劑因對溶劑的使用的限制而較好。在這一方面，將低粘度預聚物用水乳化，隨後用水溶性二醇或二胺進行鏈延長。

粘合劑日益增多地用於電子器件的製造。在這樣的器件中，該粘合劑的施用、具體粘合工藝和該材料的電性能，對該電子器件的總體性能和壽命來說，日益變得至關重要。該粘合劑典型地應當在曝露於不同條件之後對某一種條件有類似表現。例如，一種在 25°C 和 80% 相對濕度時顯示出良好對比率和切換時間的器件，在對高的或低的溫度和濕度曝露短時期之後，應當在返回這種條件時有相同表現。這個要求的必然結果是，該粘合劑的電性能和粘合不因曝露於這些條件而改變。相信該粘合劑的電性能、尤其體積電阻率和 / 或電導率是與該材料的離子導電能力有關的。

電子器件中使用的此類粘合劑材料的很多專利和描述示範了某些粘合劑性能和電性能。然而，這些材料大多數屬於填充了導電介質的可固化系統。提供了相對較少的非固化性粘合劑參考文獻。對於使用其中含有聚胺甲酸酯聚合物、具有用來作為離子導電聚合物電解質的潛力的水性聚胺甲酸酯分散液製造的積層粘合劑來說，尤其如此。

本文中引用的所有參考文獻，均以其全文列為本文參考文獻。

發明內容

本文中公開水性聚胺甲酸酯分散液及其製造和使用方法。在本發明的一個方面，提供的是一種水性聚胺甲酸酯分散液的形成工藝，包含：通過使 (i) 至少一種二異氰酸酯，包含  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯，(ii) 至少一種二官能多醇，包含聚丙二醇，和 (iii) 包含一個酸官能團和至少 2 個選自羥基、伯胺基、仲胺基、及其組合的異氰酸酯反應性基團的至少一種異氰酸酯反應性化合物反應，提供一種有異氰酸酯端基的預聚物；用一種包含胺基的中和劑中和該異氰酸酯反應性化合物 (iii)；使該有異氰酸酯端基的預聚物與至少一種鏈終止劑反應；使該有異氰酸酯端基的預聚物分散於水中；和使該有異氰酸酯端基的預聚物與包含有機二胺的至少一種增鏈劑反應。

在本發明的另一個方面，提供的是一種包含聚胺甲酸酯聚合物的水性聚胺甲酸酯分散液的形成工藝，其中，該聚胺甲酸酯聚合物的重量平均分子量在 20,000~80,000 範圍內，所述工藝包含：製備一種反應混合物，包含 (i) 至少一種二異氰酸酯，包含  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯，(ii) 至少一種二官能多醇，包含聚丙二醇，(iii) 至少一種異氰酸酯反應性化合物，包含一個酸官能團和至少 2 個選自羥基、伯胺基、仲胺基、及其組合的異氰酸酯反應性基團，任選地 (iv) 一種催化劑，和任選地 (v) 一種溶劑，其中，該反應混合物內含有的異氰酸酯基以固體為基準的重量百分率在約 1.6~約 2.6 重量%範圍內；向該反應混合物中添加一種包含叔胺基的中和劑，其中，該中和劑是以

足以中和以固體為基準約 50~約 105 摩爾%該至少一種異氰酸酯反應性化合物 (iii) 內所含酸官能團的數量存在的；向該反應混合物中添加一種鏈終止劑，其中，該鏈中止劑是以足以與約 2~50 摩爾%其中所含剩餘異氰酸酯基團反應的數量存在的，以提供一種有異氰酸酯端基的預聚物；使該有異氰酸酯端基的預聚物分散於水中，提供一種水性分散體；向該水性分散體中以足以與約 80~105 摩爾%其中所含剩餘異氰酸酯基團反應的數量添加一種增鏈劑，提供該水性聚胺甲酸酯分散液。

在本發明的一個又進一步方面，提供的是一種包含聚胺甲酸酯聚合物的水性聚胺甲酸酯分散液的形成工藝，其中，該聚胺甲酸酯聚合物的重量平均分子量在 20,000~80,000 範圍內，所述工藝包含：通過使 (i) 至少一種二異氰酸，包含  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯，(ii) 至少一種二官能多醇，和 (iii) 至少一種包含一個酸官能團和至少 2 個選自羥基、伯胺基、仲胺基、及其組合的異氰酸酯反應性基團的異氰酸酯反應性化合物反應，製備一種有異氰酸酯端基的預聚物；使該有異氰酸酯端基的預聚物與一種包含胺基的中和劑接觸；通過使該有異氰酸酯端基的預聚物與至少一種鏈終止劑反應，和/或使該中和劑中的胺與異氰酸酯反應性化合物 (iii) 中的酸官能團的 N/COOH 摩爾比保持在約 0.5:1~約 1:1，來控制該聚胺甲酸酯聚合物的重量平均分子量；使該有異氰酸酯端基的預聚物分散於水中，提供一種水性分散體；和向該水性分散體中以足

以與其中所含異氰酸酯基團的至少一部分反應的數量添加一種增鏈劑，提供該水性聚胺甲酸酯分散液。

在本發明的又另一個方面，提供的是一種水性聚胺甲酸酯分散液，包含下列的反應產物：(a) 一種有異氰酸酯端基的預聚物，包含 (i) 包含 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯的至少一種多異氰酸酯、(ii) 包含聚丙二醇的至少一種二官能多醇、和 (iii) 包含一個酸官能團和至少 2 個選自羥基、伯胺基、仲胺基、及其組合的異氰酸酯反應性基團的異氰酸酯反應性化合物的反應產物；(b) 包含叔胺基的中和劑；(c) 單官能鏈終止劑；(d) 包含有機二胺的增鏈劑；和 (e) 水。

在本發明的一個又進一步方面，提供的是一種水性聚胺甲酸酯分散液，包含：(A) 一種聚胺甲酸酯聚合物，即下列的反應產物：(a) 一種有異氰酸酯端基的預聚物，包含 (i) 包含 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -四甲基二甲苯二異氰酸酯的至少一種多異氰酸酯、(ii) 包含聚丙二醇的至少一種二官能多醇、和 (iii) 包含一個酸官能團和至少 2 個選自羥基、伯胺基、仲胺基、及其組合的異氰酸酯反應性基團的異氰酸酯反應性化合物的反應產物；(b) 包含叔胺基的中和劑；(c) 單官能鏈終止劑；(d) 包含有機二胺的增鏈劑；和 (e) 水和 (B) 至少一種選自無機鹽、有機鹽及其組合的離子型添加劑。

本發明的這些及其它方面將從以下詳細描述變得顯而易見。

## 實施方式

本文中公開一種水性聚胺甲酸酯分散液及其製造和使用方法。本發明水性聚胺甲酸酯分散液內所含的聚胺甲酸酯聚合物，與類似分散體內所含的可比聚胺甲酸酯聚合物相比，顯示出相對較低的分子量，即重量平均分子量 ( $M_w$ ) 範圍為 20,000~80,000、典型地為 40,000~60,000、或更典型地為 45,000~55,000，或數目平均分子量範圍典型地為 12,000~30,000、或更典型地為 14,000~20,000。現在已經發現，含有相對較低分子量聚胺甲酸酯聚合物的水性聚胺甲酸酯分散液可以顯示出使其能理想地適合諸如用來作為電子器件中的積層粘合劑的性能。就此而言，本發明的水性聚胺甲酸酯分散液當乾燥時是實質上無結晶性的（用示差掃描熱析法(DSC)檢測）、耐水的、有  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  範圍內的基礎體積電阻率、而且可以曝露於許多不同的環境（即溫度、濕度等）而不對該材料性能產生有害影響。在某些實施方案中，該基礎體積電阻率可以通過向該水性聚胺甲酸酯分散液中添加一種離子型添加劑例如無機鹽、有機鹽、或其組合而在上述範圍以內或以外進行調整。

該水性聚胺甲酸酯分散液是以至少 2 個階段製造的：預聚物生成和分散體形成。在第一階段，通過將包括至少一種能賦予該材料以某種親水性的異氰酸酯反應性化合物在內的化學反應物合併、用一種有適當有機抗衡離子的中和劑中和該異氰酸酯反應性基團、和任選地使該有異氰酸酯