發明專利說明書 200418895

（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： 92130303

※ 申請日期： 092-10-30 ※IPC 分類： C08G18/08

壹、發明名稱：（中文/英文）

聚胺基甲酸酯分散體及由之製成的物件

POLYURETHANE DISPERSION AND ARTICLES PREPARED THEREFROM

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

陶氏全球科技股份有限公司/DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：（中文/英文）

泰勒 葛拉漢 E./TAYLOR, GRAHAM E.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國密西根州密德蘭市．華盛頓街 1790 號大樓

Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, USA

國 籍：（中文/英文）

美 國/USA

參、發明人：（共 4 人）

姓 名：（中文/英文）

1.亞吉羅波洛斯 約翰 N./ARGYROPOULOS, JOHN N.

2.佛里 保羅/FOLEY, PAUL

3.巴特夏傑 戴伯克瑪/BHATTACHARJEE, DEBKUMAR

4.艾德姆 貝迪/ERDEM, BEDRI

住居所地址：（中文/英文）

1.美國西維吉尼亞州史考特站・麥克街 35 號

35 Michael Street, Scott Depot, West Virginia 25560, USA

2.美國密西根州密德蘭市・蓋茲堡街 3919 號

3919 Gettysburg Street, Midland, Michigan 48642, USA

3.美國德州傑克森湖・荷花巷 54 號

54 Waterlily Court, Lake Jackson, Texas 77566, USA

4.美國德州皮蘭德・夏天微風道 9811 號

9811 Summer Breeze Drive, Pearland, Texas 77584, USA

國　籍：（中文/英文）

1.-3.美　國/USA

4.土耳其/Turkey

肆、聲明事項：

☐ 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，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美 國；2002,10,31；60/422,552
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於聚胺基甲酸酯分散體，其係以某些環脂族二異氰酸酯為主，例如，1,3-及1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷，其係已與一或多種之寡聚多元醇及一或多種之鏈增長劑共聚物，及自其製成之物件。

【先前技術】

聚胺基甲酸酯分散體可被組成而產生用於廣泛不同應用之聚合物。其係由分散於溶劑、水或其各種不同混合物內之聚胺基甲酸酯或聚(胺基甲酸酯-尿素)聚合物所組成。此等分散體係不具未反應異氰酸酯基之對環境友善之材料，且係用於組成用於許多不同應用之柔順聚合物之良好選擇。

聚胺基甲酸酯之獨特化學係意指其可藉由小心選擇所用單體之型式及相對比例而達成性質上之大量變化。聚胺基甲酸酯聚合物於各種不同聚合物硬度係可變化的，可與其它水溶性聚合物輕易摻合以使最終性能、應用性質及費用達最佳。

一方面，塗覆物應用一般需要一種具韌性之耐用聚合物，其能抵抗由於施用方法之短期間高溫。相反地，密封劑一般需要更具彈性之聚合物，其特徵在於良好之耐磨耗性、韌性、強度、延伸性、低溫可撓性、化學及油之抗性及其它化學與物理之性質。於任一情況，每一形成之機械及化學因素之程度係依組成任何特殊聚胺基甲酸酯之組份

或建構本體材料之固有性質而定。

特別地，原始設備製造商(OEM)之套箱，聚合物被組成以保護耐衝擊性，尚提供高光澤耐用之精加工。此外，OEM汽車塗覆物典型上係於相對較高溫度(約93℃及更高)烘烤，以使組成物於合理之短時間內固化。因此，聚合物需證明合理之溫度安定度。基於此等理由，分散體組成物一般含有低分子量高官能化之樹脂，其與聚異氰酸酯交聯劑反應形成具優異耐用性、韌性及耐溶劑性之聚胺基甲酸酯塗覆物。另外，汽車精加工塗覆物係以熱塑性組成物或熱固性組成物組成，其係於相對較低之溫度固化。此係因為精加工之交通工具的許多塑膠組份不能抵抗高溫烘烤，且因為許多使用此塗料之碰撞修護店不具有大到足以提供於交通工具上之烘烤精加工之設備。因此，重新精工加之塗覆物需提供相同程度之保護、光澤及耐用性，但需可於較低之溫度固化。

於密封劑或彈性體之應用，聚合物需證明高的延展性及彈性體性能，且亦需能於廣溫度範圍實施。覆蓋各種不同基材之塗覆物及密封劑需能對付個別之熱膨脹或收縮度且不會破裂或與接合基材分離。因此，分散體組成物一般含有高分子量低官能性之樹脂，其與聚異氰酸酯交聯劑反應形成具優異耐用性、韌性及耐溶劑性之聚胺基甲酸酯聚合物。

於其間聚胺基甲酸酯產物(特別是彈性體)被用於產品之塗覆物或外表面之某些應用，所欲地係使此聚胺基甲酸

酯層保持透明。以聚異氰酸酯之化學特性為基礎，具有很少之當與可購之多元醇及鏈增長劑混合時能產生具有不會變黃及良好風化性質之良好品質之聚胺基甲酸酯之可購得聚異氰酸酯。

因此，仍需求一種具改良之機械及/或化學特性之聚胺基甲酸酯及/或可以具有較低揮發性及/或增加之異氰酸酯官能性對聚異氰酸酯分子量之比例的聚異氰酸酯製得之聚胺基甲酸酯。高度所欲之聚胺基甲酸酯係以能產生具良好之機械及化學特性、不變黃之特性、良好之耐日光性、良好風化性、透明性且可以對環境友善且費用有效之方式達成此等性質之聚合物之組份為主者。

【發明內容】

本發明係一種聚胺基甲酸酯分散體，包含聚異氰酸酯及具活性氫部份之分子，選擇性之鏈增長劑及/或表面活性劑，其中，聚異氰酸酯包含雙(異氰酸根合甲基)環己烷化合物。

於另一方面，本發明係一種聚胺基甲酸酯分散體，包含聚異氰酸酯及具活性氫部份之分子，選擇性之鏈增長劑及/或表面活性劑之混合物，其中，聚異氰酸酯包含(i)反-1,4-雙(異氰酸根合甲基環己烷或(ii)順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷及反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷之二或更多之異構混合物，但附帶條件係該異構混合物包含至少約5重量%之該反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環

己烷。

於另一方面，本發明係自如上所述之分散體製造聚胺基甲酸酯產物。

【實施方式】

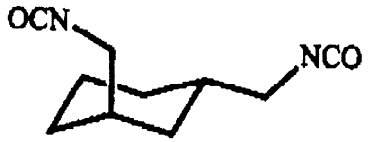
本發明係一種聚胺基甲酸酯分散體及自其製造之產物，其中，此分散體含有自過量聚異氰酸酯與異氰酸酯反應性分子反應製得之聚胺基甲酸酯預聚物，其中，聚異氰酸酯係雙(異氰酸根合甲基)環己烷。較佳地，異氰酸酯包含(i)反-1,4-雙(異氰酸根合甲基環己烷或(ii)順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷及反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷之二或更多之異構混合物，但附帶條件係該異構混合物包含至少約5重量%之該反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷。雖然聚胺基甲酸酯預聚物於分散後可維持某些異氰酸酯反應性一段時間，為了本發明，聚胺基甲酸酯預聚物分散體需被認為係完全反應之聚胺基甲酸酯聚合物分散體。再者，為了本發明，聚胺基甲酸酯預聚物或聚胺基甲酸酯聚合物可包含其它型式之結構，諸如，尿素基。

相較於自典型可購得之聚異氰酸酯製得之聚胺基甲酸酯，自本發明分散體製得之聚胺基甲酸酯聚合物具有優異強度特性、耐高溫性、良好之低溫可撓性及優異之風化特性(包含耐日光性)。

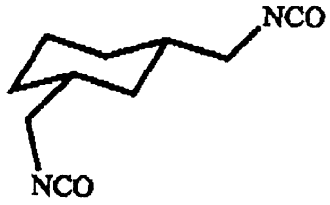
用於實施本發明之聚胺基甲酸酯預聚物係藉由活性氫化合物與對氫反應性之部份(例如，-OH、胺或-SH基)係化

學計量過量之NCO基的任何量之異氰酸酯反應而製得。用於本發明之預聚物內之異氰酸酯官能性可以約0.2重量%至約20重量%之量存在。適合之預聚物可具有約300至約10,000範圍之分子量。用以製造以NCO為端基之預聚物的程序係此項技藝已知。

用於本發明之環脂族二異氰酸酯包含(i)反-1,4-雙(異氰酸根合甲基環己烷或(ii)順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷及反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷之二或更多之異構混合物，但附帶條件係該異構混合物包含至少約5重量%之該反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷。較佳之環脂族二異氰酸酯係以下列結構化學式I至IV表示：



反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷
式 I



順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷
式 II



反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷
式 III



順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷
式 IV

此等環脂族二異氰酸酯可以自，例如，丁二烯及丙烯腈之狄爾斯-阿德耳(Diels-Alder)反應，其後之加氫甲醯化

反應，然後之還原性胺化反應形成胺(即，順-1,3-雙(胺基甲基)環己烷、反-1,3-雙(胺基甲基)環己烷、順-1,4-雙(胺基甲基)環己烷及反-1,4-雙(胺基甲基)環己烷之異構混合物)，其後與光氣反應形成環脂族二異氰酸酯混合物而製得之混合物使用。環己烷-雙(胺基甲基)之製造係描述於美國專利第6,252號案。

選擇性地，微量之其它多官能性異氰酸酯可用於此反應混合物。此等異氰酸酯之例示係2,4-及2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、間-及對-伸苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、1,6-六伸甲基二異氰酸酯、雙(2-異氰酸根合)福馬酸酯、4,4'-二環己烷甲基二異氰酸酯、1,5-四氫伸萘基二異氰酸酯及異佛爾酮二異氰酸酯。微量之其它多官能性異氰酸酯範圍可為組成物所用之總多官能性異氰酸酯之約0.1重量%至約30重量%或更多，較佳係約0重量%至20重量%，更佳係0重量%至10重量%。

本發明之聚胺基甲酸酯預聚物組成物含有約1至15重量%之未反應NCO，較佳係約2至10重量%之NCO，更佳係2至8重量%之NCO。

用於本發明之多元醇係含有二或更多之異氰酸酯反應性基(一般係活性氫基，諸如，-OH、一級或二胺之基，及SH)之化合物。適當多元醇之代表例一般係已知，且描述於諸如*高聚合物*(*High Polymers*)，第XVI冊；"聚胺甲酸酯，化學及技術"("Polyurethanes, Chemistry and

Technology")，Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York,第I冊，第32-42，44-54 頁(1962)及第II冊，第5-6，198-199 頁 (1964)；*有機聚合物化學(Organic Polymer CHemistry)*，K. J. Saunders, Chapman and Hall，London，第323-325頁(1973)；*聚胺甲酸酯之發展(Developments in Polyurethanes)*，第I冊，J. M. Burst編輯，Applied Science Publishers，第1-76頁(1978)之公告文獻。適合多元醇之代表例包含聚酯、聚內酯、聚醚、聚烯烴、聚碳酸酯多元醇及各種其它多元醇。

聚酯多元醇之例示者係聚(伸烷基烷二酯)二醇，其係經由傳統酯化方法且使用關於烷二酸係過量之脂族二醇而製得。可用於製造聚酯之多元醇之例示者係乙二醇、二甘醇、丙二醇、一縮二丙二醇、1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇及其它丁烷二醇、1,5-戊烷二醇及其它戊烷二醇、己烷二醇、癸烷二醇及十二烷二醇。較佳地，脂族二醇含有2至8個碳原子。可用於製造聚酯之二酸之例示者係馬來酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、2-甲基-1,6-己酸、環己酸、辛二酸，及十二烷二酸。較佳地，烷二酸含有4至12個碳原子。聚酯多元醇之例示者係聚(己烷二醇己二酸酯)、聚(丁二醇己二酸酯)、聚(乙二醇己二酸酯)、聚(二甘醇己二酸酯)、聚(己烷二醇草酸酯)及聚(乙二醇癸二酸酯)。

用於實施本發明之聚內酯多元醇係性質上為二-或三-或四-羥基。此等多元醇係藉由內酯單體之反應製得，其例示者係δ-戊內酯、ε-己內酯、ε-甲基-ε-己內酯及ξ-庚

內酯；其係與具有含活性氫基之起始劑(其例示者係乙二醇、二甘醇、丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己烷二醇，及三甲基醇丙烷)反應。此等多元醇之製造係此技藝已知，例如，見美國專利第3,169,945、3,248,417、3,021,309及3,021,317號案。較佳之內酯多元醇係二-、三-及四-羥基官能性之ε-己內酯多元醇，其係稱為聚己內酯多元醇。

聚醚多元醇包含藉由適當起始分子與烯化氧(諸如，乙烯、丙烯、丁烯之氧化物，或其混合物)之烷氧基化反應而獲得者。起始劑分子之例子包含水、氨、苯胺或聚羥基醇，諸如，具62-399分子量之二羥基醇，特別係烷多元醇，諸如，乙二醇、丙二醇、六伸甲基二醇、丙三醇、三甲基醇丙烷或三甲基醇乙烷，或含有醚基之低分子量醇，諸如，二甘醇、三甘醇、一縮二丙二醇或三縮三丙二醇。其它慣用起始劑包含季戊四醇、木糖醇、阿拉伯醇、山梨糖醇及甘露糖醇。較佳地，聚(丙烯化氧)多元醇包含聚(氧丙烯-氧乙烯)多元醇被使用。較佳地，氧乙烯含量需包含少於總量之約40重量%，且較佳係少於多元醇總重量之約25重量%。乙烯化氧可以任何方式沿聚合物鏈併入，其以另一方式表示乙烯化氧可以內部嵌段，終端嵌段併入，可沿聚合物鏈任意地分佈，或以終端氧乙烯-氧丙烯嵌段任意地分佈。此等多元醇係藉由傳統方法製得之傳統物料。

其它聚醚多元醇包含聚(四伸甲基氧化物)多元醇，亦稱為聚(氧四伸甲基)二醇，其可以二元醇購得。此等多元醇係自四氫呋喃之陽離子開環及以水進行終端反應而製得，其

係如 Dreyfuss, P. 及 Dreyfuss, Adv. Chem. Series, 91, 335(1969)所述。

含羥基之聚碳酸酯包含本身已知者，諸如，自二元醇(諸如，丙烷二醇-(1,3)、丁烷二醇-(1,4)及/或己烷二醇-(1,6)、二甘醇、三甘醇或四甘醇)與二芳基碳酸酯(例如，二苯基碳酸酯或光氣)之反應獲得之產物。

適用於本發明之各種其它多元醇之例示者係苯乙烯/烯丙基醇共聚物；二甲基醇二環戊二烯之烷氧基化加成物；氯乙烯/乙酸乙烯酯/乙烯基醇共聚物；氯乙烯/乙酸乙烯酯/羥基丙基丙烯酸酯共聚物、2-羥基乙基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯及/或丁基丙烯酸酯或2-乙基己基丙烯酸酯之共聚物；羥基丙基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯及/或丁基丙烯酸酯或2-乙基己基丙烯酸酯之共聚物。

一般，用於本發明，以羥基為端基之多元醇具有200至10,000之數平均分子量。較佳地，多元醇具有300至7,500之分子量。更佳地，多元醇具有400至5,000之數平均分子量。以用以製造多元醇之起始劑為主，多元醇具有1.5至8之官能性。較佳地，多元醇具有2至4之官能性。為製造以本發明分散體為主之彈性體，較佳係多元醇或多元醇摻合物被使用，以使多元醇或摻合物之公稱官能性等於或少於3。

另外，分散體含有低分子量之含活性氫之聚氧化烯二醇，其係用以增加預聚物內之尿素或胺基甲酸酯之鍵結數。此因而改良彈性體之機械性質(極限抗張強度、100%伸

長率之應力、模量及極限伸長率)。當存在時，最高達聚胺基甲酸酯分散體之約20重量%可含有此聚伸化烯二醇。適當之聚氧化烯二醇包含二甘醇(DEG)、一縮二丙二醇(DPG)，及重量平均分子量少於約500之聚氧丙烯二醇。當使用時，低分子量含活性氫之聚氧化烯二醇係以0.1至約10(較佳係約2至約6)重量%之量存在於分散體內。

本發明包含鏈增長劑或交聯劑。鏈增長劑係用於藉由鏈增長劑與聚胺基甲酸酯預聚物內之異氰酸酯官能性之反應而建立聚胺基甲酸酯預聚物之分子量，即，使聚胺基甲酸酯預聚物產生鏈增長。適合之鏈增長劑或交聯劑典型上係每分子具有約2或更多個活性氫基之低當量之含活性氫化合物。鏈增長劑典型上具有2或更多個活性氫基，而交聯劑具有3或更多個活性氫基。活性氫基可為羥基、硫醇基或胺基。胺鏈增長劑可被阻斷、包封或其它方式需變成較不具反應性。其它物料(特別是水)可用以增長鏈長度，因此，可為用於本發明目的之鏈增長劑。

鏈增長劑可為脂族、環脂族或芳香族，且例示者係、三元醇、四元醇、二胺、三胺及胺基醇。胺鏈增長劑之例示者包含N-甲基乙醇胺、N-甲基異丙胺、4-胺基環己醇、1,2-二胺基乙烷、1,3-二胺基丙烷、己基伸甲基二胺、伸甲基雙(胺基環己烷)、異佛爾酮二胺、1,3-或1,4-雙(胺基甲基)環己烷或其摻合物、二伸乙基三胺、甲苯-2,4-二胺，及甲苯-1,6-二胺。

較佳之鏈增長劑係多元醇胺，其係因為其於水性相與

異氰酸酯之較快反應之故。特別佳地，鏈增長劑係選自以胺為端基之聚醚所組成之族群，例如，Huntsman化學公司之JEFFAMINE D-400、胺基乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、1,5-二胺基-3-甲基-戊烷、異佛爾酮二胺、雙(胺基甲基)環己烷及其異構物、乙二胺、二伸乙基三胺、胺基乙基乙醇胺、三伸乙基四胺、三伸乙基五胺、乙醇胺、任何立體異構形式及其鹽之賴氨酸、己烷二胺、肼及哌嗪。於一實施例，鏈增長劑係用以製造預聚物之異氰酸酯之相對應胺。

鏈增長劑可被改質具有側官能性，以進一步提供交聯劑、阻燃性或其它所欲性質。適當側基包含羧酸、磷酸鹽、鹵化物等。

於本發明之實施，鏈增長劑係以足以與存在於預聚物內之約0至約100%之異氰酸酯官能性反應之量而使用，其係以與1當量之鏈增長劑反應之1當量異氰酸酯為基準計。剩餘之異氰酸酯與水反應。較佳地，鏈增長劑係以與20至約98%之異氰酸酯官能性反應之量存在，且可為與20至75%之異氰酸酯反應之量。所欲地係使水作為鏈增長劑，且與一些或全部之存在的異氰酸酯官能性反應。催化劑可選擇性地用於促進鏈增長劑及異氰酸酯間之反應。當本發明之鏈增長劑具有多於2個活性氫基時，其亦可同時作為交聯劑。

多元醇對硬區段之相對含量可依據特殊聚合物應用所需之性能標準於10至60重量%硬區段(較佳係10至50重量%)之重量比例改變。硬區段係與鏈增長劑反應所需之聚異氰

酸酯之克數加上鏈增長劑之克數除以聚胺基甲酸酯總重量之重量比例。

所獲得之聚胺基甲酸酯於其性質上係依據所選之化學組成及胺基甲酸酯基含量而不同。因此，可獲得軟性膠黏組成物，熱塑性及彈性體產物，其於硬度係變化最高達硬似玻璃之硬塑膠。產物之親水性亦可於某些極限內改變。彈性產物可於升高溫度(例如，約100至280℃)以熱塑性處理，只要其等不會產生化學交聯。

表面活性劑可用於製造本發明之安定分散體，及/或用於製造安定發泡沫。用於製造安定分散體之表面活性劑於本發明之實施係屬選擇性的，且可為陽離子性表面活性劑、陰離子性表面活性劑、兩性離子性或非離子性之表面活性劑。陰離子性表面活性劑之例子包含磺酸鹽、羧酸鹽及磷酸鹽。陽離子性表面活性劑之例子包含四級胺。非離子性表面活性劑的例子包含含有乙烯化氧之嵌段共聚物及矽酮表面活性劑。用於實施本發明之表面活性劑可為外部表面活性劑或內部表面活性劑。外部表面活性劑係於分散體製造期間不會變成化學反應於聚合物內之表面活性劑。此間可使用之外部表面活性劑之例子包含十二烷基苯磺酸之鹽及月桂基磺酸鹽。內部表面活性劑係於分散體製造期間會變成化學反應於聚合物內之表面活性劑。可於此間使用之內部表面活性劑之例子包含2,2-二甲基醇丙酸及其鹽、季銨鹽及親水性物種，諸如，聚乙烯化氧多元醇。表面活性劑可以每100份重量之聚胺基甲酸酯組份係約0.01

至約8份之範圍含量包含於本發明組成物內。

用以製造安定泡沫之表面活性劑於此間係稱為發泡體安定劑。除如上所述之表面活性劑，發泡體安定劑另可包含，例如，硫酸鹽、琥珀酸鹽及磺基琥珀酸鹽。熟習製造聚胺基甲酸酯發泡體之技藝者已知能使用之任何發泡體安定劑可與本發明使用。

一般，熟習製造聚胺基甲酸酯分散體技藝者所知之任何方法可用於本發明之實施以製造本發明之聚胺基甲酸酯分散體材料。此間所定義之適當的貯存安定之聚胺基甲酸酯分散體係具有少於約5微米之平均顆粒尺寸之任何聚胺基甲酸酯分散體。較佳地，顆粒尺寸係0.1與1微米之間。非貯存安定之聚胺基甲酸酯分散體可具有大於5微米之平均顆粒尺寸。例如，適當之分散體可藉由使聚胺基甲酸酯預聚物與水混合且使用混合器使預聚物分散於水中而製得。另外，適當之分散體可藉由使預聚物與水一起饋至靜式混合裝置內，且使水及預聚物於靜式混合器內分散而製得。用以製造聚胺基甲酸酯水性分散體之連續方法係已知，且可用於本發明之實施。例如，美國專利第4,857,565; 4,742,095; 4,879,322; 3,437,624; 5,037,864; 5,221,710; 4,237,264;及4,092,286號案，其等皆描述用於製造聚胺基甲酸酯分散體之連續方法。此外，具高內相比例之聚胺基甲酸酯分散體可藉由諸如美國專利第5,539,021號案所述之連續方法製得。

本發明之聚胺基甲酸酯分散體亦可於溶劑或水/溶劑

混合物內製造，例如，見美國專利第3,479,310及4,858,565號案。一般，溶劑於正常壓力時具有低於100℃之沸點，且較佳係對異氰酸酯基呈惰性。此等溶劑之例子係甲苯、乙酸乙酯、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基乙基酮、二乙基醚、四氫呋喃、乙酸甲酯、乙腈、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷或四氯乙烯。當溶劑被使用時，較佳係使用水可溶混之溶劑，特別係丙酮。

其它型式之水性分散體可與本發明之聚胺基甲酸酯分散體混合使用。用於與本發明聚胺基甲酸酯分散體摻合之適合分散體包含：苯乙烯-丁二烯分散體；苯乙烯-丁二烯-偏氯乙烯分散體；苯乙烯-烷基丙烯酸酯分散體；乙烯乙酸乙烯酯分散體；聚氯丙烯膠乳；聚乙烯共聚物膠乳；乙烯苯乙烯共聚物膠乳；聚氯乙烯膠乳；或丙烯系分散體，相似化合物，及其混合物。

一般，分散體會含有5至80重量%之固體。較佳地，分散體會含有10至75重量%之固體。更佳地，分散體會含有30至70重量%之固體。

本發明選擇性地包含增稠劑。增稠劑可用於本發明之實施以增加低黏度聚胺基甲酸酯分散體之黏度。適用於本發明實施之增稠劑可為任何此項技藝已知者。例如，適當之增稠劑包含ALCOGUM™ VEP-II (Alco化學公司之商標)及PARAGUM™ 241 (Para-Chem Southern, Inc.之商標)。增稠劑可以製造所欲黏度化合物所需任何含量使用。

本發明可包含其它選擇性之組份。例如，本發明之組

成物可包含表面活性劑、發泡劑、分散劑、增稠劑、阻燃劑、色料、抗靜電劑、強化纖維、抗氧化劑、防腐劑、殺生物劑及酸清除劑。適合發泡劑之例子包含：氣體及/或氣體混合物，諸如，空氣、二氧化碳、氮、氬及氦。雖然對於本發明之目的係選擇性的，但某些組份對於製造方法期間及其後之產物安定性係高度有利的。例如，包含抗氧化劑、殺生物劑，及防腐劑於本發明之實施係高度有利的。

於本發明實施較佳係使用氣體作為發泡劑。特別佳係使用空氣作為發泡劑。發泡劑典型上係藉由使氣體機械式地引入液體內形成泡而引入，即，機械式發泡。於聚造發泡之聚胺基甲酸酯襯底時，較佳係使所有組份混合，然後使氣體摻合於混合物內，其係使用諸如OAKES或FIRESTONE發泡機之設備。

當欲自本發明聚胺基甲酸酯分散體製造薄膜時，熟習自分散體製造薄膜之技藝者已知之任何其它添加劑可被使用，只要其存在不會使薄膜性質降解至使薄膜不再吻合其所欲目的即可。此等添加劑可以有用之任何已知方式併納於薄膜內，其不受限地包含包含於預聚物組成物內及包含於用以製造分散體之水內。例如，二氧化鈦係用於使本發明薄膜著色。其它有用之添加劑包含碳酸鈣、二氧化矽、消泡劑、殺生物劑、碳顆粒。本發明之特殊實施例提供以二氧化鈦、碳黑或其它適合色料上色以使其對紫外線輻射呈不透明之薄膜。

催化劑於本發明之實施係選擇性的。適用於製造本發

明之聚胺基甲酸酯及聚胺基甲酸酯預聚物之催化劑包含三級胺及有機金屬化合物，相似化合物及其混合物。例如，適合催化劑包含二正丁基錫雙(硫醇基乙酸異辛基酯)、二甲基錫二月桂酸酯、二丁基錫二月桂酸酯、二丁基錫硫化物、辛酸亞錫、辛酸鉛、乙醯基丙酮鐵、羧酸鉍、三伸乙基二胺、N-甲基嗎啉、相似化合物及其混合物。催化劑含量係使相對快速固化成無黏稠態可被獲得者被有利使用。若有機金屬催化劑被使用，此一固化可每100份聚胺基甲酸酯預聚物係約0.01至約0.5份(以重量計)而獲得。若三級胺催化劑被使用，催化劑較佳係每100份形成聚胺基甲酸酯之組成物使用約0.01至約3份之三級胺催化劑(以重量計)而提供適當固化。胺型催化劑及有機金屬催化劑皆可以使混合使用。

本發明分散體係用於塗覆可撓性及非可撓性之基材，或作為用於各種材料之塗覆組成物之部份。特別地，分散體可用於製造用於木材、織物、塑料、金屬、玻璃、纖維、醫學應用、汽車內裝、皮革之塗覆物，與鞋底、木材及玻璃之黏著應用。分散體亦可與水媒介之丙烯系分散體或水媒介之聚酯樹脂摻合而用於建築及工業之塗覆應用。本發明之分散體亦被用於製造混雜式聚胺基甲酸酯物件，如公告文獻WO92/055576所揭示。

分散體一般係安定、可貯存且可運送，且可於任何其後階段加工處理。其等一般係直接乾燥形成尺寸安定之塑膠塗覆物，即使處理產物之形成亦可於本身已知之交聯劑存在中實行。

下列實施例被提供以例示本發明。此等實施例非用以限制本發明之範圍，且不應被如止闡釋。除非其它指示外，所有百分率係以重量計。

實施例

ADA-1,3-雙(胺基甲基)環己烷，可得自Aldrich，具有約75:25順:反比例。

異氰酸酯1-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷(55%)及1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷(45%)異構物之混合物。此混合物之分析產生下列異構物含量：25.5%之1,3-順異構物，29.1%之1,3-反異構物，30.9%之1,4-反異構物，及14.5%之1,4-順異構物。

異氰酸酯2-4,4'-伸甲基雙(環己基異氰酸酯)或4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯，可購自Bayer AG之Desmodur™W。此異構物亦稱為H_{12}MDI。

異氰酸酯3-5-異氰酸根合-1-(異氰酸根合甲基)-1,3,3-三甲基環己烷，可得自Bayer AG或Rhodia。此二異氰酸酯亦稱為異佛爾酮二異氰酸酯或IPDI。

異氰酸酯4-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷(50%)及1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷(50%)異構物之混合物。

異氰酸酯5-含有約60:40之順:反異構物比例之1,4-雙(氰酸根合甲基)環己烷。

多元醇1-具約1000之數平均分子量之聚己內酯二醇(聚酯多元醇)，可得自陶氏化學公司之Tone™ 2241。

多元醇2-具約950分子量之單官能性聚乙二醇，可得自陶氏

化學公司之MPEG™950。

多元醇3-1000分子量之聚乙烯化氧二醇，可得自陶氏化學公司之VORANOL™E1000。

多元醇4-具約2,000之數平均分子量之聚(氧四伸甲基)二醇。

多元醇5-Ruocoflex™1500-120，以己二酸為主之聚酯多元醇，可自Bayer AG獲得，其具有約1,000之分子量。

T-12-二丁基錫二月桂酸酯，可購自Air Products Company之DABCO™T-12。

實施例1

藉由使各種異氰酸酯與多元醇摻合而製得之預聚物之黏度係如第1圖所示。黏度係厘泊/磅(cps)，其係以AR-2000流變計以錐/板結構且使用1000微米間隙測量。預聚物係於23盎司玻璃瓶(800克)內使用第1表所示之物料重量比例製得。

第1表

異氰酸酯	組成物(重量%)				NCO%
	異	多元醇5	多元醇2	多元醇3	
H_{12}MDI 比較例	24.73	70.28	2	3	1.70
IPDI 比較例	24.73	70.30	2	3	3.01
異氰酸酯 1 實施例1	24.71	70.33	2	3	4.36

於此程序，多元醇係於爐(55℃)內熔融，且添加至異氰酸酯。一滴氯苯甲醯(~50 ppm)/800克預聚物被添加，且混合物於氮氣墊下攪拌10分鐘，然後置於90℃之爐內。30分

鐘後預聚物自爐移除，混合並回到爐內持續10小時。然後，樣品自爐移除，冷卻至60℃，且測量NCO%。NCO測量係可用於進一步反應之游離異氰酸酯含量。

黏度數據顯示相較於相同異氰酸酯/硬區段含量時自H_{12}MDI或IPDI製得之預聚物，本發明之預聚物於所示溫度範圍具有較低黏度。

實施例2

聚胺基甲酸酯預聚物係藉由準備768克之多元醇1、1.48克之多元醇3、24克之多元醇2及48克之新戊基多元醇之多元醇混合物而製得。此混合物被加熱至80℃且混合1小時。此混合物被添加至312克之1,3/1,4雙(異氰酸根合甲基)環己烷容液，且形成之混合物於90℃加熱9小時。最後產物具有4.8重量%之NCO。製得之此預聚物被分散於高剪切連續方法，形成水性聚胺基甲酸酯分散體。於此方法，100克之預聚物被引入高剪切混合器裝置內，其間與3.02克(固體)之十二烷基苯磺酸鈉之水溶液摻合。形成之預乳化物被引入第二反應器，其間與24克之去離子水及6.85克之於38克水內之ADA溶液摻合。分散體含有56.5%之固體含量，3.20nm之體積平均顆粒尺寸，及比1000 cps低之黏度。

實施例3

聚胺基甲酸酯分散體係藉由依據實施例1之程序製得之預聚物的鏈增長而製得。個別之200克預聚物樣品被置於32盎司之裝設2.75英吋Cowles刀刃之玻璃瓶內。此刀刃之置放係使此刀刃剛好藉由液體預聚物覆蓋。於此預聚物添

加21.3克之月桂基硫酸鈉之水性表面活性劑溶液(29.5%活性)。為產生45%固體之分散體，237克之水被滴入以產生水包油之分散體。於相轉化點達成時，鏈增長劑(ADA)文引至預聚物(於水中之10重量%固體)。於薄膜被鑄製成分散體被過濾並過篩3天。製造此分散體所用材料之重量比例係如第2表所示。

第2表

異氰酸酯	組成物(重量%)				NCO %	ADA(克) /200克預聚物	硬區段 (重量%)
	異	多元醇1	多元醇2	多元醇3			
H_{12}MDI 比較例	27.28	66.72	2	4	5.66	9.298	32
IPDI 比較例	26.95	67.05	2	4	6.96	11.43	32
異氰酸酯 1 實施例3	26.62	67.38	2	4	8.27	13.56	32

薄膜係自上述分散體藉由使80克分散體倒至金屬板上(6 x 10英吋，其端緣被蝕刻以使液態分散體維持於板材上)而製得。薄膜於周圍溫度之室驗護室內靜置隔夜。其後，薄膜被置於120℃爐內20分鐘。固化後，薄膜冷卻至周圍溫度(20至30分鐘)。其後，薄膜自特弗隆(Teflon)板材移除，置於個別之薄特弗隆片材置且於20,000 psig之壓力及120℃之溫度的預熱加壓爐內固化60分鐘。固化後，薄膜自爐及特弗隆片材移除，且於個別紙片材上冷卻。狗骨狀抗張樣品被切割，且薄膜之機械性質、極限抗張強度及伸長百分率係使用ASTM D 312測試方法測量。此測試之結構係如第3表所示。

第3表

聚異氰酸酯型式		
	伸長率(%)	100℃之應力

H_{12}MDI 比較例	547	5,460.6 kpa (792 psi)
IPDI 比較例	563	4,984.9 kpa (723 psi)
實施例3	636	3,709.4 kPa (538 psi)

此等結果顯示實施例3之薄膜具有比比較例更大之伸長率及降低之應力。

實施例4

為評估不同鏈增長劑對使用本發明異氰酸酯之分散體的性能之作用，實施例1之程序被用於以第4表所示之重量比例為基準製造預聚物。

第4表

異氰酸酯	組成物(重量%)				NCO%	黏度，cps
	異氰酸酯	多元醇1	多元醇2	多元醇3		
IPDI 比較例	25	70	2	3	6.15	18,400
異氰酸酯 1 實施例4	25	70	2	3	7.4	8,000

形成之聚預聚物被分散於含3重量%十二烷基苯甲醯基磺酸鈉(LDS-22，可得自Stepan公司)之水中。然後，預聚物以其相似二胺(IPDA及1,3/1,4-雙(胺基甲基)環己烷)進行鏈增長(98%，以游離NCO重量%含量為基準計)。最後分散體具有約50重量%之固體含量。薄膜於以特弗隆塗覆之鋁板上且於25℃及50%相對濕度以固定厚度(~0.01-0.02英吋)鑄製7天。薄膜之形成機械性質(以ASTM D412測得)係如第5表所示。

第5表

異氰酸酯型式	抗張強度	伸長率(%)	100℃之應力
IPDI	1.88×10^4 kPa (2726 psi)	319	6,791.3 kPa (985 psi)

比較例			
實施例4	2.16×10^4 kPa (3133 psi)	420	5,564.1 KPa (807 psi)

結果顯示相較於使用IPDI，自異氰酸酯1製得之彈性體具有促進之機械性質。

實施例5

多元醇4(PTMG，1000克)及二甲基醇丙酸(DMPA，134克)被置於設有溫度計、機械攪拌器、加熱套管及乾燥氮氣入口之反應壺內。多元醇及DMPA之混合物被加熱至約130℃且保持於此溫度至DMPA完全溶解且溶液變透明。N-甲基吡咯烷酮(NMP)(產生5%溶劑)及T12催化劑(以固體為基準計係0.25重量%)係於溫度減至50℃後添加至混合物。然後，化學計量過量之異氰酸酯I添加至反應壺產生1.8之算得之NCO:OH比例。然後，反應溫度逐漸增至85℃，且於此溫度保持至NCO之百分率(藉由二正丁基胺滴定決定)達其理論值。當測得之NCO百分率間之差於理論預測值之10%內，反應溫度降低至50℃。於形成之以異氰酸酯為端基之預聚物添加101克之三乙基胺(TEA)以使以NCO為端基之預聚物內之側COOH基中和。中和處理完全後(30分鐘)，水被添加至劇烈攪拌下之反應壺內，以完成含側內鹽基之以NCO為端基之預聚物之分散。鏈增長係藉由添加乙二胺與水(1.0/1.0重量比例)之混合物而實行。乙二胺之添加係足以使所有剩餘之游離NCO基完全反應。數滴消泡劑被添加至分散體，於溫和攪拌下混合數分鐘，過濾並貯存於玻璃瓶。

作為比較，相同程序被用於使用異佛爾酮二異氰酸酯(異氰酸酯3)作為聚異氰酸酯製造聚胺基甲酸酯分散體。藉

由二聚胺基甲酸酯分散體製得之彈性體的性質係如第6表所示。

第6表

性質	實施例5 異氰酸酯4	比較例 異氰酸酯3
NCO/OH (當量)	1.8	1.8
抗張強度 (psi)	4.01×10^4 kPa (5823 psi)	3.56×10^4 kPa (5165 psi)
伸長率(%)	829	708
100%之模量(psi)	5,088.3 kPa (738 psi)	5,558.0 kPa (808 psi)

相較於比較例，此等結果顯示實施例5之彈性體具有較高之模量及較低抗張強度與較低百分率之伸長率。

實施例6

為評1,3-及1,4-異構物比例對自聚胺基甲酸酯分散體製得之彈性體的性質之作用，彈性體係以各種不同之1,3-對1,4-異構物濃度比例製得。預聚物係以水或以異氰酸酯1之相似胺進行鏈增長。對於以水之鏈增長，預聚物被分散於含3重量%之LDS-22的水內。最後之聚胺基甲酸酯分散體具有約50重量%之固體含量。對於以異氰酸酯1之相似胺的鏈增長，預聚物係分散於含有3重量%之LDS-22的水內至50%之固體含量，然後，異氰酸酯1之相似胺係以50%化學計量(以NCO百分率為基準)添加。

彈性體之機械性質(藉由ASTM D412測量)係如第7表所示。DMTA分析動態機械熱分析)之數據，第2圖，顯示1,4-異構物含量增加造成溫度安定性之明顯改良(其係藉由上溫度破裂點測得)。此意指聚合物藉由增加1,4含量而具有較

高之耐溫度性。

第7表

	以水之鏈增長		異氰酸酯1之相似胺(鏈增長劑)	
1,3/1,4-異構物比例	伸長率(%)	100℃之應力	伸長率(%)	100℃之應力
100/0	992	174	816	296
80/20	962	172	742	330
60/40	837	196	747	331
55/45	814	196	733	324
40/60	793	196	696	366
20/80	734	223	681	386
0/100	688	250	634	324

1,4含量之增加造成模量增加及伸長率減少。具低比例之1,3含量的聚合物產生優異之軟彈性體，而增加1,4-異構物含量可用以產生具較高模量之塗覆物。

本發明之其它實施例對於熟習此項技藝者由此間所揭露之本發明之說明書或實施之考量會變明顯。欲使說明書及實施例僅被認為係例示，本發明之真正範圍及精神係以下列申請專利範圍指示。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示藉由各種不同異氰酸酯與多元醇摻合而製得之預聚物之黏度。

第2圖顯示1,4-異構物含量增加造成藉由上溫度破裂點而測得之溫度安定性之重大改良。

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

伍、中文發明摘要：

本發明係一種聚胺基甲酸酯分散體及自其製得之產物，其中，分散體含有自過量之聚異氰酸酯與異氰酸酯反應性部份之反應製得之聚胺基甲酸酯預聚物，其中，聚異氰酸酯係雙(異氰酸根合甲基)環己烷。較佳地，異氰酸酯包含(i)反-1,4-雙(異氰酸根合甲基環己烷或(ii)順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷及反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷之二或更多之異構混合物，但附帶條件係該異構混合物包含至少約5重量%之該反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷。

陸、英文發明摘要：

The present invention is to a polyurethane dispersion and products produced therefrom wherein the dispersion contains a polyurethane prepolymer produced from the a reaction of an excess of a polyisocyante with an isocyanate reactive molecule wherein the polyisocyante is a bis(isocyanatomethyl)cyclohexane. Preferably the isocyanate comprises (i) trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane or (ii) an isomeric mixture of two or more of cis-1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, trans-1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, cis-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane and trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, with the proviso said isomeric mixture comprises at least about 5 weight percent of said trans-1,4-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane.

拾、申請專利範圍：

1.一種聚胺基甲酸酯分散體，包含聚異氰酸酯及具活性氫部份之分子、選擇性之鏈增長劑及/或表面活性劑之混合物，其中，該聚異氰酸酯包含雙(異氰酸根合甲基)環己烷化合物。

2.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該聚異氰酸酯包含(i)反-1,4-雙(異氰酸根合甲基環己烷或(ii)順-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、反-1,3-雙(異氰酸根合甲基)環己烷、順-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷及反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷之二或更多之異構混合物，但附帶條件係該異構混合物包含至少約5重量%之該反-1,4-雙(異氰酸根合甲基)環己烷。

3.如申請專利範圍第2項所述之分散體，其中，該聚胺基甲酸酯係分散於水性介質內。

4.如申請專利範圍第3項所述之分散體，其中，該水性介質含有少於5%之殘餘有機溶劑。

5.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該具有活性氫部份之分子係具有300至10,000之重量平均分子量及1.8至4.5之平均官能性的多元醇或多元醇混合物。

6.如申請專利範圍第5項所述之分散體，其中，該多元醇係脂族或芳香族之多元醇，其係選自聚酯、聚醚、聚內酯、聚烯烴、聚碳酸酯或其摻合物。

7.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該分散體含有聚胺鏈增長劑。

8.如申請專利範圍第7項所述之分散體，其中，該鏈增長劑係選自哌嗪、乙二胺或雙(胺基甲基)環己烷。

9.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該分散體含有30至75重量%之固體。

10.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該分散體含有陰離子性、離子性、陽離子性或兩性離子性之外部表面活性劑。

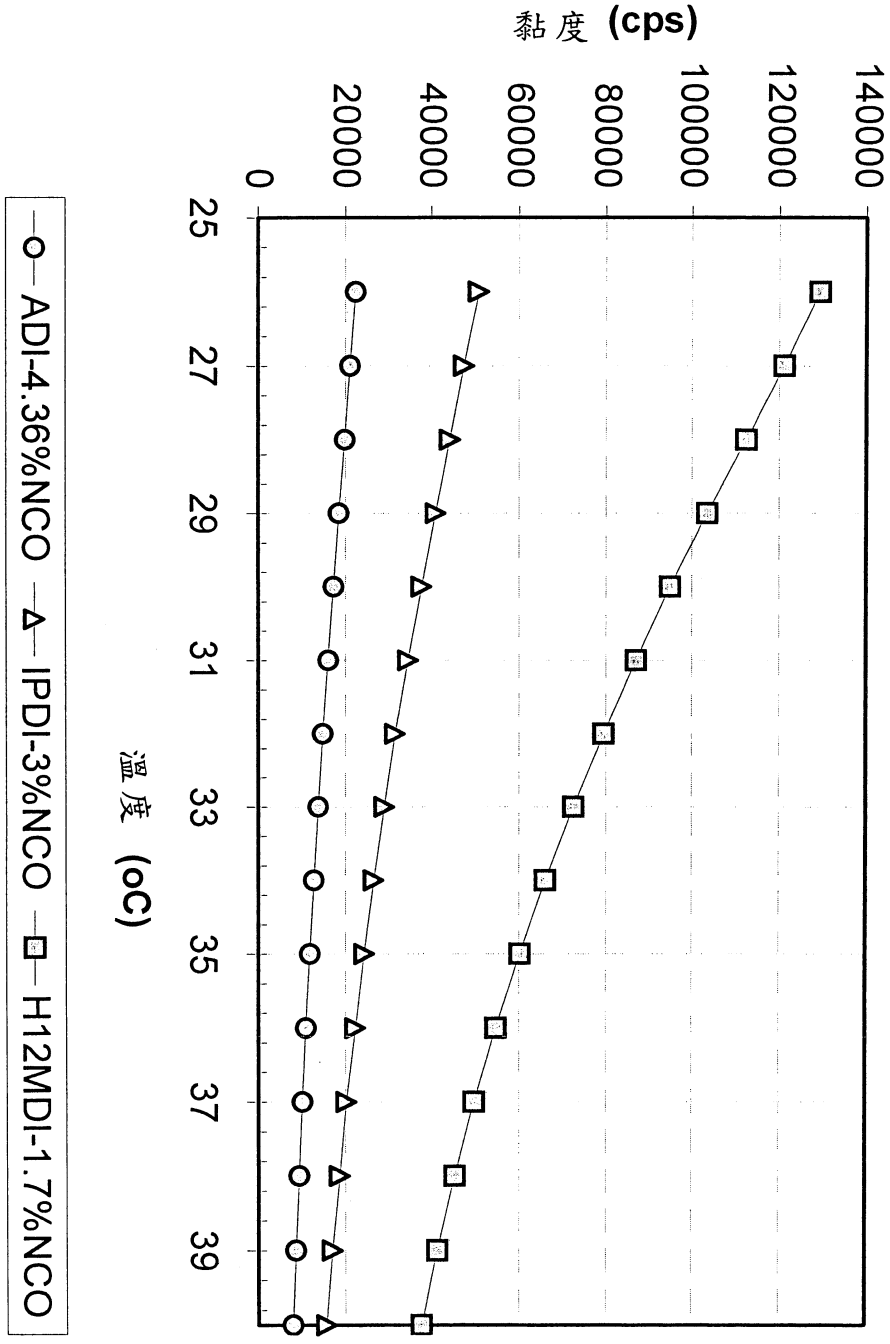
11.如申請專利範圍第1項所述之分散體，其中，該分散體係藉由內部表面活性劑安定。

12.一種製造聚胺基甲酸酯分散體之方法，包含使聚異氰酸酯及具活性氫部份之分子、選擇性之鏈增長劑及/或表面活性劑混合，其中，該聚異氰酸酯包含雙(異氰酸根合甲基)環己烷化合物。

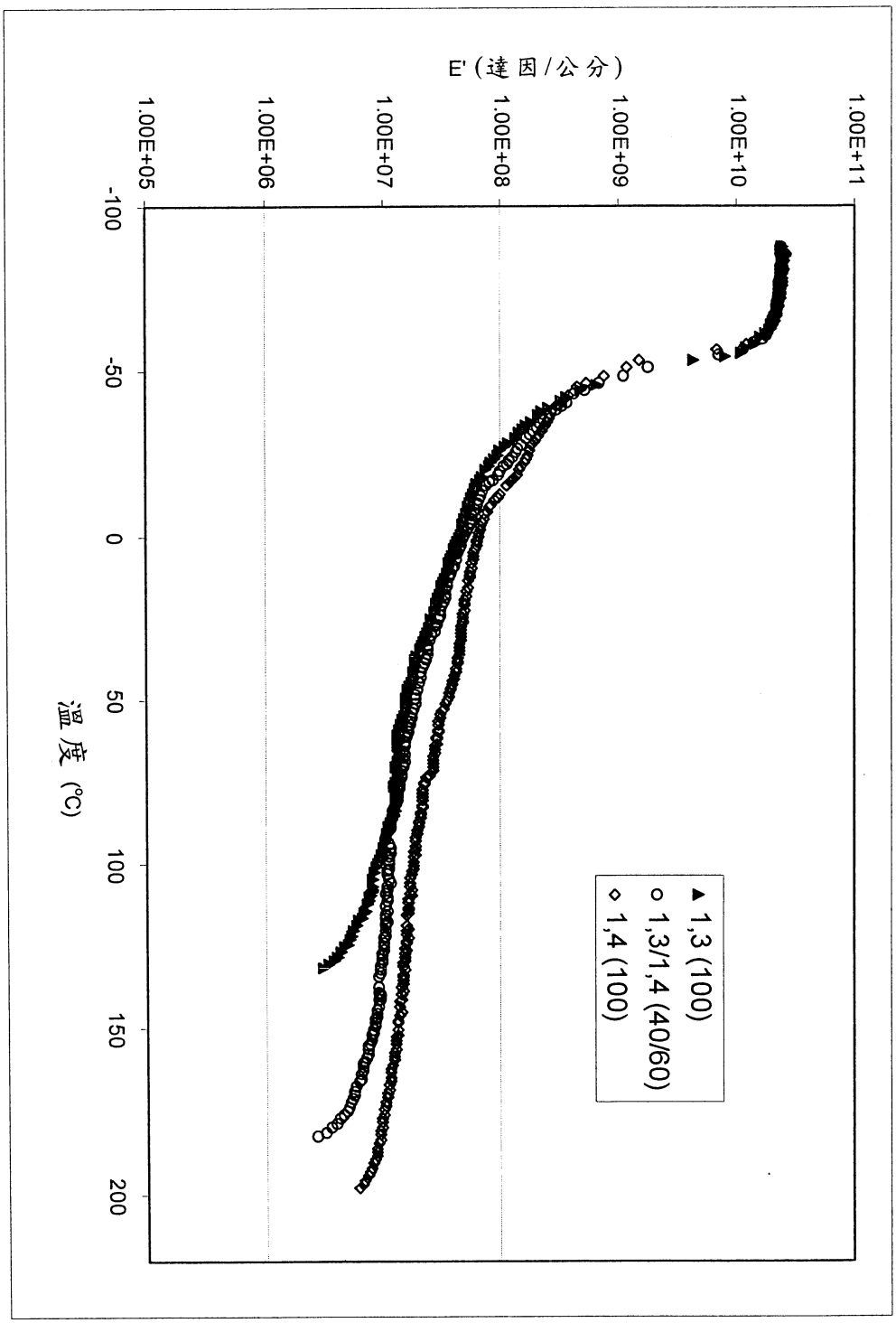
13.一種塗覆物、薄膜、彈性體或微孔發泡體，其係自申請專利範圍第1項之分散體製得。

14.一種紫外線或光安定之塗覆物、薄膜或彈性體，其係自申請專利範圍第1項之分散體製得。

15.如申請專利範圍第2項之分散體，其中，該聚異氰酸酯含有0.1至20重量%之至少一非雙(異氰酸根合甲基)環己烷化合物之聚異氰酸酯。


黏度 (cps)
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
25
27
29
31
33
35
37
39
溫度 (oC)
ADI-4.36%NCO
IPDI-3%NCO
H12MDI-1.7%NCO

第 1 圖


E'(達因/公分)
1.00E+11
1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
-100
-50
0
50
100
150
200
溫度 (°C)
▲ 1,3 (100)
○ 1,3/1,4 (40/60)
◇ 1,4 (100)

第 2 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：