

I313692

第 91133411 號
專利申請案

98年4月15日修(更)正替換頁

修正本
98.04.15

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91133411 ※IPC 分類： C08G18/12(2006.01) C08G18/16(2006.01)
C08G18/37(2006.01) G02B1/04(2006.01)
※ 申請日期： 91.11.14

壹、發明名稱

(中文) 高度衝擊性的聚(胺基甲酸酯脲)之聚硫化物

(英文) HIGH IMPACT POLY(URETHANE UREA) POLYSULFIDES

貳、發明人(共 5 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 尼納 V. 伯傑柯維

(英文) Nina V. Bojkova

住居所地址：(中文) 美國賓州蒙羅維勒·牛津道 200 號公寓 805

(英文) 200 Oxford, Drive, Apt. 805, Monroeville, PA 15146, USA

國籍：(中文) 保加利亞 (英文) Bulgaria

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 美商·片片堅俄亥俄州工業公司

(英文) PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

住居所或營業所地址：(中文) 美國俄亥俄州克里夫蘭·西第 143 街 3800 號

(英文) 3800 West 143rd Street, Cleveland, OH 44111, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

代表人：(中文) 利塔·伯格斯特隆

(英文) RITA BERGSTROM

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 維德伍 J. 納葛帕爾

(英文) Vidhu J. Nagpal

住居所地址：(中文) 美國賓州穆理斯維勒·艾姆帕拉道 5005 號

(英文) 5005 Impala Drive, Murrysville, PA 15668, USA

國籍：(中文) 印度 (英文) India

發明人 3

姓名：(中文) 羅伯特 A. 史密斯

(英文) Robert A. Smith

住居所地址：(中文) 美國賓州穆理斯維勒·麥克艾羅伊道 3517 號

(英文) 3517 McElroy Drive, Murrysville, PA 15668, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人 4

姓名：(中文) 馬文 J. 葛拉漢

(英文) Marvin J. Graham

住居所地址：(中文) 美國賓州蒙羅伊維勒·比爾蒙特大道 400 號公寓 204

(英文) 400 Belmont Boulevard, Apt. 204, Monroeville, PA 15146, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

發明人 5

姓名：(中文) 麥克 O. 歐柯羅佛爾

(英文) Michael O. Okoroafor

住居所地址：(中文) 美國喬治亞州羅斯威爾·山嶽泉道 6195 號

(英文) 6195 Mountainwell Drive, Roswell, GA 30075, USA

國籍：(中文) 美國 (英文) USA

捌、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：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國； 2001, 11, 16; 60/332,829
2. 美國； 2002, 11, 05; 10/287,716
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 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】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本案為美國臨時專利申請案案號60/332,829，申請日
5 2001年11月16日之轉換版本。

本發明係有關一種含硫之聚脲胺基甲酸酯及其製備方法。

【先前技術】

發明背景

- 10 已經發展出多種有機聚合物料例如塑膠，用作為光學透鏡、光纖、窗及汽車、航空及航海透明度等用途作為玻璃之替代品及置換品。此等聚合物料可對指定用途提供相對於玻璃之優點，包括抗粉碎性、重量輕、容易成形且容易染色。但多種聚合物料之折射率通常低於玻璃折射率。
- 15 於眼科用途，使用具有較低折射率之聚合物料時，需要比具有較高折射率材料更厚的透鏡。透鏡較厚不合所需。如此業界需要發展一種具有適當折射率以及良好耐衝擊性/衝擊強度之聚合物料。

【發明內容】

20 發明概要

本發明係針對一種當至少部分硬化時具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米之含硫之聚脲胺基甲酸酯。

此外，本發明係針對一種含硫之聚脲胺基甲酸酯，包

玖、發明說明

含下列之反應產物：

(a)一種聚脲胺基甲酸酯預聚物，其包含一種選自聚異氰酸酯類、聚異硫氰酸酯類及其組合之聚氰酸酯，以及至少一種選自多元醇類、多元硫醇類、以及含有羥基及巰基

5 二官能基之材料之含氫材料；

(b)至少一種含表硫化合物材料；以及

(c)一種含胺硬化劑。

其中當至少部分硬化時，具有折射率至少1.57，亞伯
值至少35及密度低於1.3克/立方厘米之含硫之聚脲胺基甲
10 酸酯。

此外本發明係針對一種製備含硫之聚脲胺基甲酸酯之方法，包含下列步驟：

(a)讓一種聚脲胺基甲酸酯預聚物反應，其包含一種選
自聚異氰酸酯類、聚異硫氰酸酯類及其組合之聚氰酸酯，
15 以及至少一種選自多元醇類、多元硫醇類、以及含有羥基
及巰基二官能基之材料之含氫材料；

(b)讓該預聚物與至少一種含表硫化合物之材料反應；以
及

(c)讓得自步驟(b)之混合物與含胺硬化劑反應。

20 其中當至少部分硬化時，具有折射率至少1.57，亞伯
值至少35及密度低於1.3克/立方厘米之含硫之聚脲胺基甲
酸酯。

用於本說明書，除非另行指示，否則於說明書及申請
專利範圍用來表示成分、反應條件等之數量之數值需了解

玖、發明說明

皆以「約」一詞修飾。因此除非有相反指示，否則後文說明書及隨附之申請專利範圍列舉之全部數值參數皆為近似值，而可能隨本發明預期獲得的期望性質改變。至少但非試圖圍限申請專利範圍之相當例之教示應用，任何數值參數皆係以報告值有效位數且應用尋常之四捨五入技術解譯。

儘管陳述本發明之廣義範圍之數值範圍及參數為近似值，但特例中陳述之數值係儘可能精確報告。但任何數值必然帶有於其各別試驗測定中因標準差所致之某些誤差。

如此處及申請專利範圍使用，「氰酸酯」一詞表示未經封阻而可與反應性基團例如巰基、羥基或胺基官能基形成共價鍵之異氰酸酯材料及異硫氰酸酯材料。非限制性具體實施例中，本發明之聚異氰酸酯含有至少兩個選自異氰酸酯(NCO)、異硫氰酸酯(NCS)、及異氰酸酯與異硫氰酸酯官能基之組合之官能基。

另一非限制性具體實施例中，本發明之聚脲胺基甲酸酯當聚合時可製造具有折射率至少1.57，或至少1.59，或至少1.60，或至少1.62之聚合產物。另一非限制性具體實施例中，本發明之聚脲胺基甲酸酯當聚合時可製造具有亞伯值至少35，或至少38，或至少39，或至少40，或至少41之聚合產物。折射率及亞伯值可藉業界已知方法測定，例如美國標準測試方法(ASTM)編號D 542-00。此外可使用多種已知儀器測定折射率及亞伯值。本發明之非限制性具體實施例中，折射率及亞伯值可根據ASTM D 542-00測定，

玖、發明說明

但有下列例外：(i)測試一至二樣品/檢品，而非如7.3節規定之至少三個檢品；以及(ii)測試未經調理的樣品，而非如8.1節規定測試前調理樣品/檢品。此外於非限制性具體實施例中，使用阿特果(Atago)型號DR-M2多波長數位亞伯

5 折射計來測定樣品/檢品之折射率及亞伯值。

非限制性具體實施例中，聚氰酸酯用量及含氫材料用量可經選擇，讓(NCO+NCS)：(SH+OH)之莫耳當量比大於1.0：1.0，或至少2.0：1.0，或至少2.5：1，或小於4.5：1.0。

- 10 本發明之聚脲胺基甲酸酯製備中 useful 之聚異氰酸酯有各種且有寬廣變化。可用於本發明之適當聚氰酸酯包括但非限於經聚合之 C_2 - C_{20} 線性、分支、環狀及芳香族聚氰酸酯。非限制性範例包括主鏈鍵聯係選自胺基甲酸酯鍵聯(-NH-C(O)-O-)、硫胺基甲酸酯鍵聯(-NH-C(O)-S-)、硫胺基
- 15 甲酸酯鍵聯(-NH-C(S)-O-)、二硫胺基甲酸酯鍵聯(-NH-C(S)-S-)及其組合之聚異氰酸酯類以及聚異硫氰酸酯類。非限制性範例包括但非限於脂肪族聚異氰酸酯類；環脂族聚異氰酸酯類，其中一或多個異氰酸酯基係直接附接於環脂族環；環脂族聚異氰酸酯類，其中一或多個異氰酸酯基
- 20 非直接附著於環脂族環；芳香族聚異氰酸酯，其中一或多個異氰酸酯基係直接附著於芳香族環；以及芳香族聚異氰酸酯，其中一或多個異氰酸酯基係非直接附著於芳香族環。使用芳香族聚異氰酸酯時，通常需小心選用不會造成聚脲胺基甲酸酯有色(例如黃色)之材料。

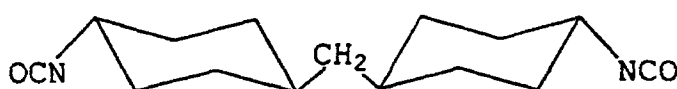
玖、發明說明

聚氰酸酯之數目平均分子量可有寬廣變化。另一非限制
性具體實施例中，數目平均分子量(Mn)至少為100，或
至少150或小於15,000或小於5000。數目平均分子量可使
用已知方法測定。非限制性具體實施例中，Mn係使用聚
5 苯乙烯標準品藉凝膠滲透層析術(GPC)測定。

本發明之非限制性具體實施例中，聚氰酸酯包括但非
限於脂肪族或環脂族二異氰酸酯類、芳香族二異氰酸酯類
、其環狀二元體以及環狀三元體及其混合物。適當聚異氰
酸酯之非限制性範例包括但非限於戴斯馬杜爾
10 (Desmodur)N 3300(六亞甲基二異氰酸酯三元體)，市面上
得自拜爾公司；戴斯馬杜爾N 3400(60%六亞甲基二異氰
酸酯二元體及40%六亞甲基二異氰酸酯三元體)。

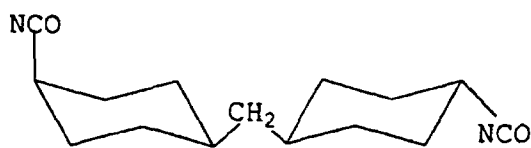
非限制性具體實施例中，聚異氰酸酯包括二環己基甲
烷二異氰酸酯及其異構物混合物。用於此處及申請專利範
15 圍，「異構物混合物」一詞表示聚異氰酸酯之順-順、反-反
及順-反異構物混合物。本發明使用之異構物混合物之非
限制性範例包括4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)[後文稱作
「PICM」(對異氰酸酯基環己基甲烷)]之反-反異構物、
PICM之順-反異構物、PICM之順-順異構物及其混合物。

20 非限制性具體實施例中，三種供本發明使用之適當
4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)異構物顯示如後：

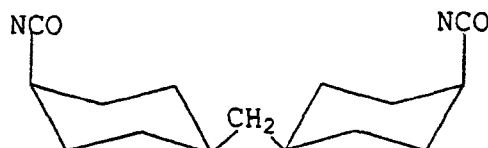


反-反

玖、發明說明



順-反



順-順

- 5 非限制性具體實施例中，本發明使用之PICM可藉業
界已知程序，例如美國專利案2,644,007及2,680,127(以引
用方式併入此處)揭示之程序，經由光氯化4,4'-亞甲基貳(環己基胺)(PACM)而製備。PACM異構物混合物當被光氯
化時，產生於室溫呈液相、部分液相或固相之PICM。
- 10 PACM異構物混合物可經由氫化亞甲基二苯胺獲得，及/或
經由於水及醇(如甲醇及乙醇)存在下，分選結晶PACM異
構物混合物獲得。

非限制性具體實施例中，異構物混合物含有10-
100%4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)(PICM)之反-反異構
15 物。

其它可用於本發明之其它非限制性具體實施例之脂肪
族及環脂族二異氰酸酯類包括3-異氰酸根-甲基-3,5,5-三甲
基環己基-異氰酸酯(「IPDI」)，市面上得自阿可(Arco)化
學公司；以及間-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯(1,3-貳(1-
20 異氰酸根-1-甲基乙基)-苯)，市面上以商品名TMXDI.RTM.(

玖、發明說明

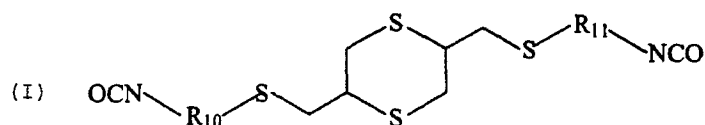
間)脂肪族異氰酸酯得自西科(Cytec)工業公司。

如此處及申請專利範圍使用，脂肪族及環脂族二異氰酸酯一詞表示6至100個碳原子鍵聯成為直鏈或環化而帶有兩個二異氰酸酯反應性端基。本發明之非限制性具體實施
5 例中，用於本發明之脂肪族及環脂族二異氰酸酯包括TMXDI及式R-(NCO)₂化合物，其中R表示脂肪族基或環脂族基。

聚氰酸酯包括但非限於含至少兩個異氰酸基之聚異氰酸酯類、含至少兩個異硫氰酸基之異硫氰酸酯類及其混合
10 物。適當聚氰酸酯之非限制性範例包括脂肪族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；烯屬未飽和聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；環脂族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；芳香族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯，其中該異氰酸酯基非直接鍵結至芳香環，例如 α, α' -仲二甲苯基二異氰酸酯；芳香族聚異氰酸酯
15 及聚異硫氰酸酯，其中異氰酸酯基係直接鍵結至芳香環，例如苯二異氰酸酯；含硫化物鍵聯之脂肪族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；含硫化物或二硫化物鍵聯之芳香族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；含砜鍵聯之芳香族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；磺酸酯類聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯例如4-
20 甲基-3-異氰酸根苯磺醯基-4'-異氰酸根-酚酯；芳香族磺醯胺類聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯；含硫雜環族聚異氰酸酯及聚異硫氰酸酯例如噻吩-2,5-二異氰酸酯；其聚氰酸酯之鹵化、烷化、烷氧化、硝化、甲二醯亞胺改性、脲改性及縮二脲改性衍生物；及其聚氰酸酯之二聚合及三聚合產物。

玖、發明說明

另一非限制性具體實施例中，如下通式(I)材料可用於製備聚脲胺基甲酸酯預聚物：



其中 R_{10} 及 R_{11} 各自分別為 C_1 至 C_3 烷基。

- 5 脂肪族聚異氰酸酯之其它非限制性範例包括伸乙基二異氰酸酯、三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、八亞甲基二異氰酸酯、九亞甲基二異氰酸酯、2,2'-二甲基戊烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞
- 10 甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯、1,3,6-六亞甲基三異氰酸酯、1,8-二異氰酸根-4-(異氰酸根甲基)辛烷、2,5,7-三甲基-1,8-二異氰酸根-5-(異氰酸根甲基)辛烷、貳(異氰酸根乙基)-碳酸酯、貳(異氰酸根乙基)醚、2-異氰酸根丙基-2,6-異氰酸根己酸酯、離胺酸二異氰酸酯甲酯以
- 15 及離胺酸三異氰酸酯甲酯。

- 烯屬未飽和聚異氰酸酯例如包括但非限於丁烯二異氰酸酯及1,3-丁二烯-1,4-二異氰酸酯。環脂族聚異氰酸酯包括但非限於異佛爾酮二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、貳(異氰酸根甲基)環己烷、貳(異
- 20 酸根環己基)甲烷、貳(異氰酸根環己基)-2,2-丙烷、貳(異氰酸根環己基)-1,2-乙烷、2-異氰酸根甲基-3-(3-異氰酸根丙基)-5-異氰酸根甲基-雙環[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根甲基-3-(3-異氰酸根丙基)-6-異氰酸根甲基-雙環[2.2.1]-庚烷

玖、發明說明

、2-異氰酸根甲基-2-(3-異氰酸根丙基)-5-異氰酸根甲基-雙
環[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根甲基-2-(3-異氰酸根丙基)-6-異
氰酸根甲基-雙環[2.2.1]-庚烷、2-異氰酸根甲基-3-(3-異氰
酸根丙基)-6-(2-異氰酸根乙基)-雙環[2.2.1]-庚烷、2-異氰
5 酸根甲基-2-(3-異氰酸根丙基)-5-(2-異氰酸根乙基)-雙環
[2.2.1]-庚烷以及2-異氰酸根甲基-2-(3-異氰酸根丙基)-6-
(2-異氰酸根乙基)-雙環[2.2.1]-庚烷。

其中異氰酸基非直接鍵結至芳香環之芳香族聚異氰酸
酯例如包括但非限於二異氰酸根乙基苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四
10 甲基二甲苯二異氰酸酯、1,3-貳(1-異氰酸根-1-甲基乙基)
苯、貳(異氰酸根丁基)苯、貳(異氰酸根甲基)萘、貳(異氰
酸根甲基)二苯基醚、貳(異氰酸根乙基)鄰苯二甲酸酯、三
甲苯三異氰酸酯及2,5-二(異氰酸根甲基)呋喃。帶有異氰
酸基直接鍵結至芳香環之芳香族聚異氰酸酯包括但非限於
15 伸苯基二異氰酸酯、乙基伸苯基二異氰酸酯、異丙基伸苯
基二異氰酸酯、二甲基伸苯基二異氰酸酯、二乙基伸苯基
二異氰酸酯、二異丙基伸苯基二異氰酸酯、三甲基苯三異
氰酸酯、苯三異氰酸酯、萘二異氰酸酯、甲基萘二異氰酸
酯、聯苯二異氰酸酯、鄰甲苯胺二異氰酸酯、鄰伸甲苯胺
20 二異氰酸酯、鄰伸甲苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二
異氰酸酯、貳(3-甲基-4-異氰酸根苯基)甲烷、貳(異氰酸根
苯基)乙烯、3,3'-二甲氧基-聯苯-4,4'-二異氰酸酯、三苯基
甲烷三異氰酸酯、聚合物4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、萘
三異氰酸酯、二苯基甲烷-2,4,4'-三異氰酸酯、4-甲基二苯

玖、發明說明

基甲烷-3,5,2',4',6'-五異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、
 貳(異氰酸根苯基醚)乙二醇、貳(異氰酸根苯基醚)-1,3-丙
 二醇、二苯甲酮二異氰酸酯、卡巴唑二異氰酸酯、乙基卡
 巴唑二異氰酸酯以及二氯卡巴唑二異氰酸酯。

- 5 其它可用於本發明之脂肪族及環脂族二異氰酸酯之非
 限制性範例包括3-異氰酸根-甲基-3,5,5-三甲基環己基-異
 氰酸酯(「IPDI」)，市面上得自阿可化學公司；以及間-四
 甲基伸二甲苯基二異氰酸酯(1,3-貳(1-異氰酸根-1-甲基乙
 基)-苯)，市面上以商品名TMXDI.RTM.(間)脂肪族異氰酸
 10 酯得自西科工業公司。

本發明之非限制性具體實施例中，供本發明使用之脂
 肪族及環脂族二異氰酸酯包括TMXDI以及式R-(NCO)₂化合
 物，其中R表示脂肪族基或環脂族基。

- 聚異氰酸酯之非限制性範例包括含有硫化物鍵聯之脂
 15 肪族聚異氰酸酯類，例如硫二乙基二異氰酸酯、硫二丙基
 二異氰酸酯、二硫二己基二異氰酸酯、二甲基碲二異氰酸
 酯、二硫二甲基二異氰酸酯、二硫二乙基二異氰酸酯、二
 硫二丙基二異氰酸酯以及二環己基硫化物-4,4'-二異氰酸
 酯。含有硫化物或二硫化物鍵聯之芳香族聚異氰酸酯非限
 20 制性範例包括但非限於二苯基硫化物-2,4'-二異氰酸酯、
 二苯基硫化物-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧-4,4'-二異
 氰酸根二苄基硫醚、貳(4-異氰酸根甲基苯)-硫化物、二苯基
 二硫化物-4,4'-二異氰酸酯、2,2'-二甲基二苯基二硫化物-
 5,5'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基二硫化物-5,5'-二異

玖、發明說明

氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基二硫化物-6,6'-二異氰酸酯、4,4'-二甲基二苯基二硫化物-5,5'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基二硫化物-4,4'-二異氰酸酯以及4,4'-二甲氧基二苯基二硫化物-3,3'-二異氰酸酯。

- 5 聚異氰酸酯之非限制性範例包括含砵鍵聯之芳香族聚異氰酸酯類例如二苯基砵-4,4'-二異氰酸酯、二苯基砵-3,3'-二異氰酸酯、聯苯胺砵-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷砵-4,4'-二異氰酸酯、4-甲基二苯基甲烷砵-2,4'-二異氰酸酯、4,4'-二甲氧基二苯基砵-3,3'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二異氰酸根二苯基砵、4,4'-二甲基二苯基砵-3,3'-二異氰酸酯、4,4'-二第三丁基二苯基砵-3,3'-二異氰酸酯以及4,4'-二氯二苯基砵-3,3'-二異氰酸酯。
- 10

- 供用於本發明之芳香族磺醯胺類聚異氰酸酯之非限制性範例包括4-甲基-3-異氰酸根-苯基-磺醯胺-3'-甲基-4'-異氰酸酯、二苯磺醯基-伸乙基二胺-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-甲氧基磺醯基-伸乙基二胺-3,3'-二異氰酸酯以及4-甲基-3-異氰酸根苯-磺醯胺-4-乙基-3'-異氰酸酯。
- 15

- 另一非限制性具體實施例中，聚異硫氰酸酯包括脂肪族聚異硫氰酸酯；環脂族聚異硫氰酸酯，例如但非限於環己烷二異硫氰酸酯；芳香族聚異硫氰酸酯，其中異硫氰酸酯基非直接鍵結於芳香環，例如但非限於 α, α' -二甲苯二異硫氰酸酯；芳香族聚異硫氰酸酯，其中異硫氰酸酯之一係直接鍵結於芳香環，例如但非限於伸苯基二異硫氰酸酯；雜環族聚異硫氰酸酯例如但非限於2,4,6-三異硫氰酸根-
- 20

玖、發明說明

1,3,5-三吡以及噻吩-2,5-二異硫氰酸酯；羰基聚異硫氰酸酯；含硫化物鍵聯之脂肪族聚異硫氰酸酯例如但非限於硫貳(3-異硫氰酸根丙烷)；除了異硫氰酸酯基之硫原子外又含有硫原子之芳香族聚異硫氰酸酯；此等聚異硫氰酸酯之

5 鹵化、烷化、烷氧化、硝化、甲二醯亞胺改性、脲改性及縮二脲改性衍生物；以及此等聚異硫氰酸酯之二聚合及三聚合產物。

脂肪族聚異硫氰酸酯之非限制性範例包括1,2-二異硫
 10 氰酸根乙烷、1,3-二異硫氰酸根乙烷、1,4-二異硫氰酸根乙烷及1,6-二異硫氰酸根乙烷。帶有異硫氰酸酯基直接鍵結至芳香環之芳香族聚異硫氰酸酯之非限制性範例包括但非限於1,2-二異硫氰酸根苯、1,3-二異硫氰酸根苯、1,4-二異硫氰酸根苯、2,4-二異硫氰酸根甲苯、2,5-二異硫氰酸根-間二甲苯、4,4'-二異硫氰酸根-1,1'-聯苯、1,1'-亞甲基
 15 貳(4-異硫氰酸根苯)、1,1'-亞甲基貳(4-異硫氰酸根-2-甲基苯)、1,1'-亞甲基貳(4-異硫氰酸根-3-甲基苯)、1,1'-(1,2-乙二基)貳(4-異硫氰酸根苯)、4,4'-二異硫氰酸根二苯甲酮、4,4'-二異硫氰酸根-3,3'-二甲基二苯甲酮、二苯甲醯胺-3,4'-二異硫氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二異硫氰酸酯以及二
 20 苯甲胺-4,4'-二異硫氰酸酯。

適當羰基聚異硫氰酸酯類包括但非限於己二醯基二異硫氰酸酯、壬二醯基二異硫氰酸酯、碳酸二異硫氰酸酯、1,3-苯二羰基二異硫氰酸酯、1,4-苯二羰基二異硫氰酸酯以及(2,2'-聯吡啶)-4,4'-二羰基二異硫氰酸酯。除了異硫氰

玖、發明說明

酸基之硫原子外額外含有硫原子之芳香族聚異硫氰酸酯之
 非限制性範例包括但非限於1-異硫氰酸根-4-[(2-異硫氰酸
 根)磺醯基]苯、硫貳(4-異硫氰酸根苯)、磺醯基貳(4-異硫
 氰酸根苯)、亞磺醯基貳(4-異硫氰酸根苯)、二硫貳(4-異硫
 5 氰酸根苯)、4-異硫氰酸根-1-[(4-異硫氰酸根苯基)-磺醯基
]-2-甲氧基苯、4-甲基-3-異硫氰酸根苯-磺醯基-4'-異硫氰
 酸酯苯酯、以及4-甲基-3-異硫氰酸根苯-磺醯苯胺-3'-甲
 基-4'-異硫氰酸酯。

帶有異氰酸根及異硫氰酸根之聚氰酸酯之非限制性範
 10 例包括脂肪族、環脂族、芳香族、雜環族、或除了異硫氰
 酸酯基之硫原子外額外含有硫原子之該等聚氰酸酯。此等
 聚氰酸酯之非限制性範例包括1-異氰酸根-3-異硫氰酸根丙
 烷、1-異氰酸根-5-異硫氰酸根戊烷、1-異氰酸根-6-異硫氰
 酸根己烷、異氰酸根羰基異硫氰酸酯、1-異氰酸根-4-異硫
 15 氰酸根環己烷、1-異氰酸根-4-異硫氰酸根苯、4-甲基-3-異
 氰酸根-1-異硫氰酸根苯、2-異硫氰酸根-4,6-二異硫氰酸
 根-1,3,5-三吡、4-異氰酸根-4'-異硫氰酸根-二苯基硫化物
 以及2-異氰酸根-2'-異硫氰酸根二乙基二硫化物。

非限制性具體實施例中，聚氰酸酯可與一種選自多元
 20 醇、多元硫醇、以及含有羥基及巰基官能基之材料之含氮
 材料反應，而形成本發明之聚脲胺基甲酸酯預聚物。

適合用於本發明之含OH材料包括但非限於聚醚多元
 醇、聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、及
 其混合物。

玖、發明說明

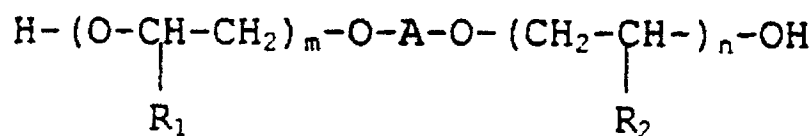
聚醚多元醇及其製法為業界已知。各種不同類型及不同分子量之聚醚多元醇於市面上可得自多個不同製造商。聚醚多元醇之非限制性範例包括但非限於聚氧伸烷基多元醇及聚烷氧化多元醇。聚氧伸烷基多元醇可根據已知方法

5 製備。非限制性具體實施例中，聚氧伸烷基多元醇之製法係經由使用多羥基引發劑或多羥基引發劑混合物(例如但非限於乙二醇、丙二醇、甘油及山梨糖醇)進行經過酸或鹼催化之加成反應，縮合環氧烷或環氧烷混合物而製備。環氧烷之非限制性範例包括環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁

10 烷、環氧戊烷、環氧芳烷，例如但非限於環氧苯乙烯、環氧乙烷與環氧丙烷之混合物。另一非限制性具體實施例中，聚氧伸烷基多元醇可經由使用隨機或逐步氧烷化反應以環氧烷混合物製備。此種聚氧伸烷基多元醇之非限制性範例包括聚氧乙烯，例如但非限於聚乙二醇；聚氧丙烯例如

15 但非限於聚丙二醇。

非限制性具體實施例中，聚烷氧化多元醇可以如下通式表示：



其中m及n各自為正整數，m與n之和為5至70；R₁及R₂

20 各自為氫、甲基或乙基；以及A為含1至8個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基、伸苯基、及經C₁至C₉烷基取代之伸苯基。選用之m及n之值組合選用之二價鍵聯基可決定多元醇分子量。聚烷氧化多元醇可藉業界已知方法製備。非限制性

玖、發明說明

具體實施例中，多元醇(例如4,4'-亞異丙基二酚)可與含環
 氧烷材料(例如但非限於環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷)
 反應而形成俗稱為帶有羥基官能基之乙氧化、丙氧化或丁
 氧化多元醇。適合用於製備聚烷氧化多元醇之多元醇之非
 5 限制性範例包括美國專利案6,187,444 B1第10欄，第1-20
 行(其揭示以引用方式併入此處)所述多元醇。

用於此處及申請專利範圍，「聚醚多元醇」一詞包括
 一般已知之聚(氧四亞甲基)二醇類，該聚(氧四亞甲基)二
 醇類係經由四氫呋喃於路易斯酸催化劑(例如但非限於三
 10 氟化硼、氯化錫(IV)及亞磺醯氯)存在下聚合製備。也包括
 聚醚類，該聚醚類係經由環狀醚類(例如但非限於環氧乙
 烷、環氧丙烷、三亞甲基氧化物及四氫呋喃)與脂肪族二
 醇類(例如但非限於乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、二
 乙二醇、二丙二醇、1,2-丙二醇及1,3-丙二醇)共聚合製備
 15 。也可使用聚醚多元醇之相容混合物。用於此處「相容」
 表示多元醇彼此可交互溶解因而形成單相。

聚碳酸酯多元醇為業界已知，可由市面上購得例如瑞
 夫卡伯(Ravcarb)107(愛尼康(Enichem)公司)。非限制性具
 體實施例中，聚碳酸酯多元醇之製法係經由有機二醇(例
 20 如二醇如後文所述以及結合聚脲胺基甲酸酯之二醇成分)
 與二烷基碳酸酯反應製造，例如述於美國專利4,160,853。
 非限制性具體實施例中，多元醇包括多六甲基碳酸酯如H-
 $(O-C(O)-O-(CH_2)_6)_n-OH$ ，其中n為4至24或4至10或5至7之
 整數。

玖、發明說明

非限制性具體實施例中，二醇材料包含低分子量多元醇，例如分子量小於500之多元醇及其相容混合物。用於此處，「相容」表示二醇彼此可交互溶解因而形成單相。此等多元醇之非限制性範例包括但非限於低分子量二醇及

5 三醇。又一非限制性具體實施例中，三元醇之用量係選擇可防止聚胺基甲酸酯之高度交聯。高度交聯結果導致無法藉中等加熱及加溫成形之熱固性聚胺基甲酸酯。有機二醇典型含有2至16或2至6或2至10個碳原子。此等二醇之非限制性範例包括但非限於乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙

10 二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-、1,3-及1,4-丁二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、1,3-2,4-及1,5-戊二醇、2,5-及1,6-己二醇、2,4-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲

15 醇、1,2-貳(羥乙基)-環己烷、甘油、四羥基甲基甲烷(例如但非限於異戊四醇)、三羥基甲基乙烷以及三羥基甲基丙烷；及其異構物。

另一非限制性具體實施例中，含OH材料具有重量平均分子量至少為200，或至少1000，或至少2000。另一非

20 限制性具體實施例中，含OH材料具有重量平均分子量小於10000，或小於15000，或小於20000，或小於32000。

非限制性具體實施例中，供本發明使用之含聚醚多元醇材料包括由至少一種低分子量二羧酸如己二酸製造之三元酯類。

玖、發明說明

供本發明使用之聚醚二醇類包括但非限於聚四亞甲基醚二醇。

非限制性具體實施例中，含氫材料包含包括環氧乙烷-環氧丙烷及/或環氧乙烷-環氧丁烷嵌斷之嵌斷聚合物。

- 5 非限制性具體實施例中，含氫材料包含如下化學式之嵌斷聚合物：



- 其中R表示氫或C₁-C₆烷基；Y表示CH₂；n為0至6之整數；a、b及c各自為0至300之整數，其中a、b及c係選擇讓
10 多元醇之重量平均分子量不超過32,000。

另一非限制性具體實施例中，普龍尼克(Pluronic)R、普龍尼克L62D、鐵左尼克(Tetronic)R及鐵左尼克，市面上得自BASF可用作為本發明之含氫材料。

- 供本發明使用之適當多元醇類之非限制性範例包括直
15 鏈或分支鏈烷多元醇，例如但非限於1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、甘油、新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、赤絲醇、異戊四醇及二-異戊四醇；多伸烷基二醇類例如但非限於二乙二醇、二丙二醇及高碳聚伸烷基二醇類例
20 如但非限於具有數目平均分子量由200至2,000克/莫耳之聚乙二醇；環狀烷多元醇類例如但非限於環戊二醇、環己二醇、環己三醇、環己二甲醇、羥丙基環己醇以及環己烷二醇；芳香族多元醇類例如但非限於二羥基苯、苯三醇、羥基苄醇及二羥基甲苯；雙酚類例如4,4'-亞異丙基二酚、

玖、發明說明

4,4'-氧基雙酚、4,4'-二羥基二苯甲酮、4,4'-硫雙酚、酚酞、
 貳(4-羥苯基)甲烷、4,4'-(1,2-伸乙二基)雙酚及4,4'-磺醯
 基雙酚；鹵化雙酚類例如但非限於4,4'-亞異丙基貳(2,6-二
 5 溴酚)、4,4'-亞異丙基貳(2,6-二氯酚)以及4,4'-亞異丙基貳
 (2,3,5,6-四氯酚)；烷氧化雙酚類例如但非限於含1至70個
 烷氧基如乙氧基、丙氧基、 α -丁氧基及 β -丁氧基之烷氧
 化4,4'-亞異丙基二酚；以及貳環己醇類其可經由氫化對應
 雙酚類製備，例如但非限於4,4'-亞異丙基-貳環己醇、
 4,4'-氧基貳環己醇、4,4'-硫基貳環己醇以及貳(4-羥基環己
 10 醇)甲烷；聚胺基甲酸酯多元醇類、聚酯多元醇類、聚醚
 多元醇類、聚乙烯醇類、含羥基官能基丙烯酸酯聚合物、
 含羥基官能基甲基丙烯酸酯聚合物、以及丙烯醇聚合物。

非限制性具體實施例中，多元醇可選自多官能基多元
 醇類，包括但非限於三羥基甲基丙烷、乙氧化三羥基甲基
 15 丙烷、異戊四醇。

又一非限制性具體實施例中，多元醇可為帶有兩個或
 多個羥基官能基之聚胺基甲酸酯預聚物。此種聚胺基甲酸
 酯預聚物可由上列任一種多元醇與上列任一種聚異氰酸酯
 反應製備。非限制性具體實施例中，OH：NCO莫耳比可
 20 選用讓聚胺基甲酸酯預聚物製備時大致未產生自由態NCO
 基。本發明中，存在於含聚醚之聚脲胺基甲酸酯預聚物之
 NCO(亦即異氰酸根)對OH之當量比為2.0至小於4.5
 NCO/1.0 OH。

另一非限制性具體實施例中，聚胺基甲酸酯預聚物具

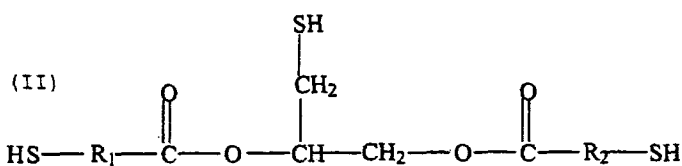
玖、發明說明

有數目平均分子量(Mn)小於50,000或小於20,000或小於10,000克/莫耳。Mn可使用多種已知方法測定。非限制性具體實施例中，Mn係使用聚苯乙烯標準品藉凝膠滲透層析術(GPC)測定。

- 5 非限制性具體實施例中，供本發明使用之多硫醇可帶有至少兩個硫醇基。適當多硫醇之非限制性範例包括但非限於脂肪族多硫醇、環脂族多硫醇、芳香族多硫醇、雜環族多硫醇、聚合物多硫醇、及其混合物。含氫材料可帶有鍵聯，該等鍵聯包括但非限於醚鍵聯(-O)、硫化物鍵聯(-S-)
- 10 S-)、多硫化物鍵聯(-S_x-，其中x至少為2或由2至4)及此等鍵聯的組合。如此處及申請專利範圍使用，「硫醇」、「硫醇基」、「巯」或「巯基」等詞表示-SH基，-SH基可與異氰酸基形成硫胺基甲酸酯鍵聯(亦即-NH-C(O)-S-)、或與異硫氰酸基形成二硫胺基甲酸酯鍵聯(亦即-NH-C(S)-S-)。
- 15 適當多硫醇之非限制性範例包括但非限於2,5-二巯基甲基-1,4-二硫己環、2,2'-硫二乙硫醇、異戊四醇肆(3-巯基丙酸酯)、異戊四醇肆(2-巯基乙酸酯)、三羥基甲基丙烷參(3-巯基丙酸酯)、三羥基甲基丙烷參(2-巯基乙酸酯)、4-巯基甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛二硫醇、4-第三丁基-1,2-苯二硫
- 20 醇、4,4'-硫二苯硫醇、苯二硫醇、乙二醇二(2-巯基乙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、聚(乙二醇)二(2-巯基乙酸酯)、以及聚(乙二醇)二(3-巯基丙酸酯)及其混合物。

多硫醇可選自如下通式(II)表示之材料：

玖、發明說明



其中 R_1 及 R_2 各自分別係選自直鏈或分支鏈伸烷基、環狀伸烷基、伸苯基及經 C_1 - C_9 烷基取代之伸苯基。直鏈或分支鏈伸烷基之非限制性範例包括但非限於亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、1,4-伸丁基、1,2-伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十八烷基、及伸廿烷基。環狀伸烷基類之非限制性範例包括但非限於伸環戊基、伸環己基、伸環庚基、伸環辛基及其經烷基取代之衍生物。非限制性具體實施例中，二價鍵聯基 R_1 及 R_2 可選自伸苯基及經烷基取代之伸苯基，例如經甲基、乙基、丙基、異丙基、及壬基取代之伸苯基。又一非限制性具體實施例中， R_1 及 R_2 各自為亞甲基或伸乙基。

通式II表示之多硫醇可藉任一種已知方法製備。非限制性具體實施例中，式(II)多硫醇可經由3-巰基-1,2-丙二醇(化學摘要服務(CAS)分錄第96-27-5號)與硫醇官能基羧酸或羧酸酯，於強酸催化劑(例如但非限於甲烷磺酸)存在下進行酯化或轉移酯化反應製備，同時由反應混合物去除水或醇。式II多硫醇之非限制性範例包括其中 R_1 及 R_2 各自為亞甲基之結構式。

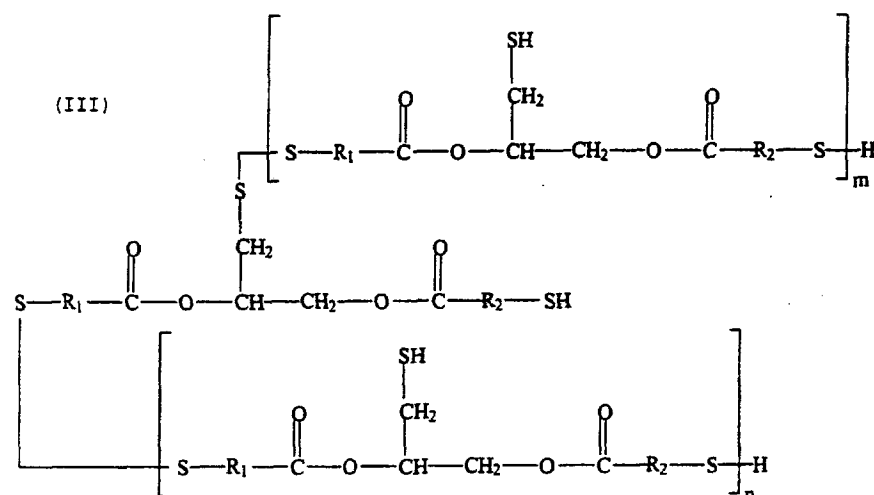
非限制性具體實施例中，通式II表示之多硫醇為硫甘油貳(2-巰基乙酸酯)。用於此處及申請專利範圍，「硫甘油

玖、發明說明

貳(2-巯基乙酸酯)」一詞表示任何相關之副產物寡聚物物種以及含殘餘起始物料之多硫醇單體組成物。非限制性具體實施例中，當使用過量鹼(例如但非限於水性氨)洗滌(由3-巯基-1,2-丙二醇以及硫醇官能基羧酸例如但非限於2-巯基乙酸酯化反應所得之)反應混合物時，可能發生硫醇基之氧化偶合。此種氧化偶合可能導致生成帶有二硫化物鍵聯例如但非限於-S-S-鍵聯之寡聚物多硫醇物種。

適合用於本發明之多硫醇包括但非限於帶有二硫化物鍵聯之多硫醇寡聚物，多硫醇寡聚物可由帶有至少二硫醇基之多硫醇與硫於鹼性催化劑存在下反應製備。非限制性具體實施例中，多硫醇單體對硫之莫耳當量比為m至(m-1)，其中m表示2至21之整數。多硫醇可選自上示範例例如但非限於2,5-二巯基甲基-1,4-二硫己環。另一非限制性具體實施例中，硫可以結晶性、膠體、粉狀、及昇華硫形式存在，具有純度至少95%或至少98%。

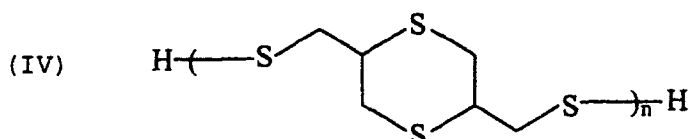
副產物寡聚物物種之非限制性範例包括如下通式III表示之材料：



玖、發明說明

其中 R_1 及 R_2 係如前述， n 及 m 分別為 0 至 21 之整數，以及 $(n+m)$ 至少為 1。

另一非限制性具體實施例中，多硫醇寡聚物具有二硫化物鍵聯，且包括如下通式 IV 表示之材料：



5

其中 n 表示 1 至 21 之整數。非限制性具體實施例中，通式 IV 表示之多硫醇寡聚物可經由 2,5-二巰基甲基-1,4-二硫己環與硫於前文所述鹼性催化劑存在下反應製備。

帶有羥基及巰醇基之適當材料之非限制性範例包括 2-
 10 巰基乙醇、3-巰基-1,2-丙二醇、甘油貳(2-巰基乙酸酯)、
 甘油貳(2-巰基丙酸酯)、1-羥基-4-巰基環己烷、2,4-二巰
 基酚、2-巰基氫硯、4-巰基酚、1,3-二巰基-2-丙醇、2,3-二
 巰基-1-丙醇、1,2-二巰基-1,3-丁二醇、三羥基甲基丙烷貳
 (2-巰基乙酸酯)、三羥基甲基丙烷貳(3-巰基丙酸酯)、異戊
 15 四醇壹(2-巰基乙酸酯)、異戊四醇貳(2-巰基乙酸酯)、異戊
 四醇參(2-巰基乙酸酯)、異戊四醇壹(3-巰基丙酸酯)、異戊
 四醇貳(3-巰基丙酸酯)、異戊四醇參(3-巰基丙酸酯)、羥基
 甲基-參(巰基乙硫基甲基)甲烷、1-羥基乙硫基-3-巰基乙硫
 基苯、4-羥基-4'-巰基二苯基硯、二羥基乙基硫化物壹(3-
 20 巰基丙酸酯)及羥基乙硫基甲基-參(巰基乙硫基)甲烷。

另一非限制性具體實施例中，供本發明使用之含氫材料可選自具有重量平均分子量至少為 200，或至少 300，或

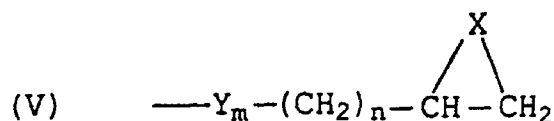
玖、發明說明

至少750；或不大於1,500或不大於2,500或不大於4,000之聚醚二醇類及聚酯二醇類。

供本發明使用之適當聚酯類例如但非限於聚己內酯類以及以4至10個碳原子之二羧酸酯化為主之聚酯類。此種二羧酸類之非限制性範例例如但非限於己二酸、辛二酸及癸二酸。另一非限制性具體實施例中，二羧酸可於含2至10個碳原子之低分子量二醇類存在下酯化，該等二醇例如為乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇及1,10-癸二醇。

非限制性具體實施例中，供本發明使用之聚酯類包括經由己內酯於二官能基活性氫化合物(如水或上列低分子量二醇類)存在下縮合而製備之聚己內酯類。

聚脲胺基甲酸酯預聚物與至少一種含表硫化合物材料反應。適當含表硫化合物材料有至少一個或二個或多個表硫化合物官能基。非限制性具體實施例中，含表硫化合物材料有兩個或多個如下通式V表示之部分：



其中X為S或O；Y為C₁-C₁₀烷基、O或S；m為0至2之整數以及n為0至10之整數。非限制性具體實施例中，S組成三員環之S及O總量之數值比平均為50%或以上。

式(V)表示之含兩個或兩個以上部分之含表硫化合物材料可附接至無環及/或環狀骨架。無環骨架可為分支或未

玖、發明說明

分支，或含有硫化物鍵聯及/或醚鍵聯。非限制性具體實施例中，含表硫化物材料可經由使用硫、硫脲、硫氰酸酯、三苯基膦硫化物或其它業界已知之反應劑置換含環氧環之無環材料中之氧而獲得。另一非限制性具體實施例中，

5 烷基硫化物類含表硫化物材料之獲得方式係經由各種已知之無環多硫醇與表氯醇於鹼存在下反應獲得烷基硫化物型環氧材料；以及然後如前述置換環氧環之氧獲得。

另一非限制性具體實施例中，環狀骨架包括下列材料：

- (a)含表硫化物材料，其中環狀骨架為環脂族骨架，
- 10 (b)含表硫化物材料，其中環狀骨架為芳香族骨架，以及
- (c)含表硫化物材料，其中環狀骨架為雜環族骨架，其包括硫原子作為雜原子。

又一非限制性具體實施例中，前述各材料含有硫化物、醚、砜、酮及/或酯鍵聯。

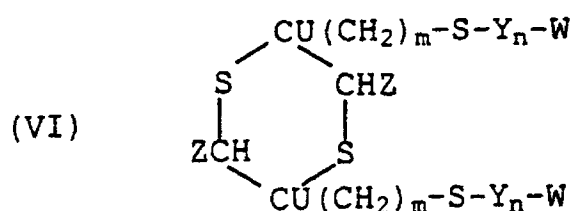
- 15 適當具有環脂族骨架之含表硫化物材料之非限制性範例例如但非限於1,3-及1,4-貳(β -表硫丙硫基)環己烷、1,3-及1,4-貳(β -表硫丙硫基甲基)環己烷、貳[4-(β -表硫丙硫基)環己烷]甲烷、2,2-貳[4-(β -表硫丙硫基)環己烷]丙烷、貳[4-(β -表硫丙硫基)環己烷]硫化物、4-乙烯基-1-環己烯
- 20 二表硫化物、4-表硫乙基-1-環己烯硫化物、4-環氧基-1,2-環己烯硫化物、2,5-貳(β -表硫丙硫基)-1,4-二硫己環、以及2,5-貳(β -表硫丙硫基乙硫基甲基)-1,4-二硫己環。

適當具有芳香族主鏈之含表硫化物材料之非限制性範例例如但非限於1,3-及1,4-貳(β -表硫丙硫基)苯、1,3-及

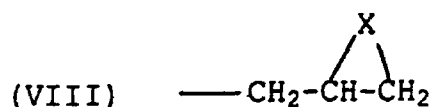
玖、發明說明

1,4-貳(β -表硫丙硫基甲基)苯、貳[4-(β -表硫丙硫基)苯基]
]甲烷、2,2-貳[4-(β -表硫丙硫基)苯基]丙烷、貳[4-(β -表
 硫丙硫基)苯基]硫化物、貳[4-(β -表硫丙硫基)苯基]碲、
 以及4,4-貳(β -表硫丙硫基)聯苯。

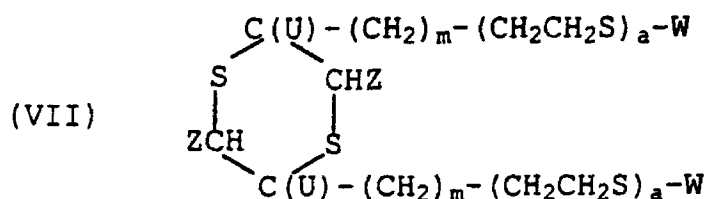
- 5 適當具有雜環族骨架其包括硫原子作為雜原子之含表
 硫化物材料之非限制性範例，例如但非限於如下通式(VI)
 及(VII)表示之材料：



- 其中m為1至5之整數；n為0至4之整數；U為氫原子或
 10 含1至5個碳原子之烷基；Y為-(CH₂CH₂S)-；Z係選自氫原
 子、含1至5個碳原子之烷基或-(CH₂)_mSY_nW；W為下式
 (VIII)表示之表硫丙基：

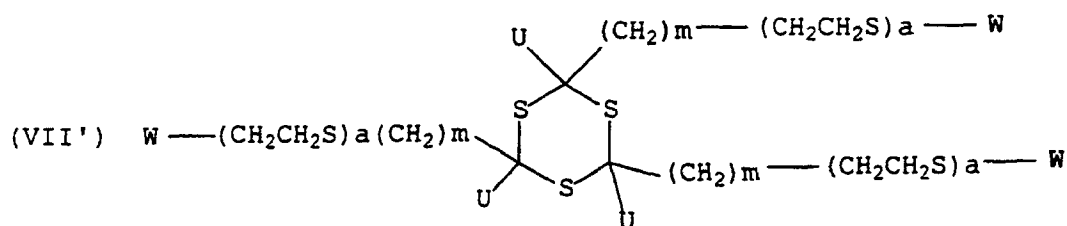


其中X為O或S。



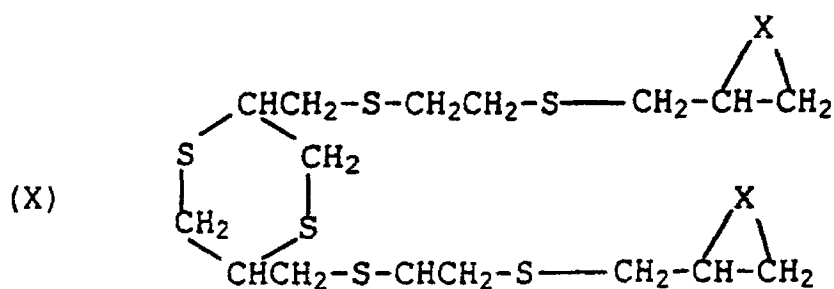
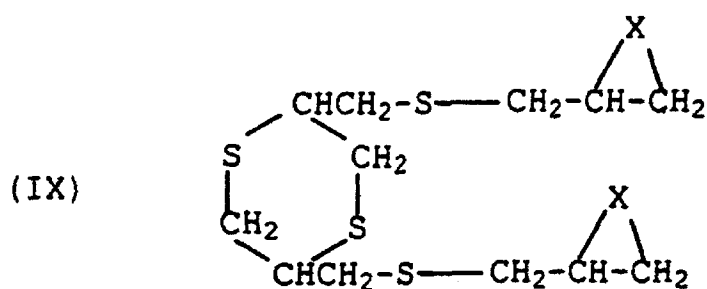
玖、發明說明

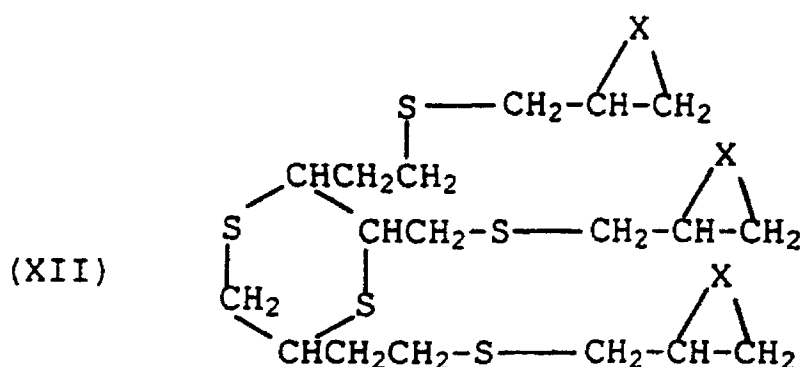
其中 m 、 U 、 W 及 Z 定義如前以及 a 為 0 至 5 之整數。



其中 m 、 U 、 W 及 Z 定義如前。適當含表硫化物材料之

- 5 非限制性範例例如但非限於 2,5-貳(β -表硫丙硫基甲基)-1,4-二硫己環；2,5-貳(β -表硫丙硫基乙硫基甲基)-1,4-二硫己環；2,5-貳(β -表硫丙硫基乙基)-1,4-二硫己環；2,3,5-參(β -表硫丙硫基乙基)-1,4-二硫己環；2,4,6-參(β -表硫丙基甲基)-1,3,5-三硫己環；2,4,6-參(β -表硫丙硫基乙基)-1,3,5-三硫己環；2,4,6-參(β -表硫丙硫基甲基)-1,3,5-三硫己環；2,4,6-參(β -表硫丙硫基乙硫基乙基)-1,3,5-三硫己環；





其它可用于本發明之適當含表硫化物材料之非限制性範例述於美國專利案5,807,975及5,945,504。

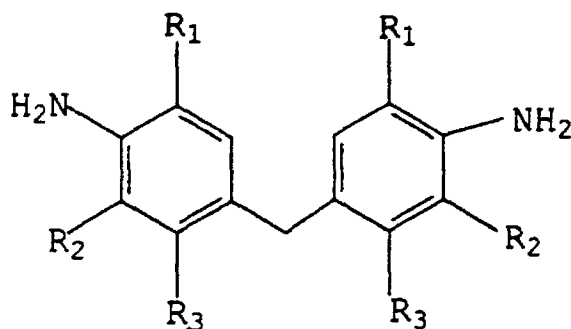
供本發明使用之適當含胺硬化劑有多種且有寬廣變化。非限制性範例例如但非限於每分子有多於一個胺基之多胺類，各個胺基分別係選自第一胺基(-NH₂)及第二胺基(-

玖、發明說明

NH)。另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑可選自脂肪族多胺、環脂族多胺、芳香族多胺及其混合物。又一非限制性具體實施例中，胺基皆為第一胺基。於希望製造含低色彩聚脲胺基甲酸酯之具體實施例中，含胺硬化劑可選

5 擇為具有相對低色彩，及/或其製造及/或儲存方式可防止胺顯色(例如黃色)。

適合用於本發明之含胺硬化劑例如但非限於具如下化學式之材料：



10 其中R₁及R₂各自係選自甲基、乙基、丙基及異丙基以及R₃選自氫及氯。供本發明使用之含胺硬化劑之非限制性範例包括隆贊(Lonza)公司(瑞士貝索)製造之下列化合物：

隆贊庫爾(LONZACURE).RTM. M-DIPA：R₁=C₃H₇；
R₂=C₃H₇；R₃=H

15 隆贊庫爾.RTM. M-DMA：R₁=CH₃；R₂=CH₃；R₃=H
隆贊庫爾.RTM. M-MEA：R₁=CH₃；R₂=C₂H₅；R₃=H
隆贊庫爾.RTM. M-DEA：R₁=C₂H₅；R₂=C₂H₅；R₃=H
隆贊庫爾.RTM. M-MIPA：R₁=CH₃；R₂=C₃H₇；R₃=H
隆贊庫爾.RTM. M-CDEA：R₁=C₂H₅；R₂=C₂H₅；R₃=Cl

20 其中R₁、R₂及R₃係對應上示化學式。

玖、發明說明

非限制性具體實施例中，含胺硬化劑例如但非限於二胺硬化劑如4,4'-亞甲基貳(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、(隆贊庫爾.RTM. M-CDEA)，於美國係得自空氣產品及化學公司(賓州艾倫城)。另一非限制性具體實施例中，供本發明使用之含胺硬化劑包括2,4-二胺基-3,5-二乙基-甲苯、2,6-二胺基-3,5-二乙基-甲苯、及其混合物(合稱「二乙基甲苯二胺」或「DETDA」)，市面上以商品名伊薩庫爾(Ethacure) 100得自亞伯馬爾(Albemarle)公司；二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)市面上以商品名伊薩庫爾300得自亞伯馬爾公司；4,4'-亞甲基-貳-(2-氯苯胺)，市面上以商品名MOCA得自金優克(Kingyorker)化學品公司。DETDA於室溫為液體，黏度於25°C為156 cPs。DETDA可為異構物，2,4-異構物於75至81%之範圍，而2,6-異構物於18至24%之範圍。

非限制性具體實施例中，伊薩庫爾100之色彩穩定化版本(換言之含添加劑來減少黃色之調配物)可以伊薩庫爾100S之商品名購得，可用於本發明。

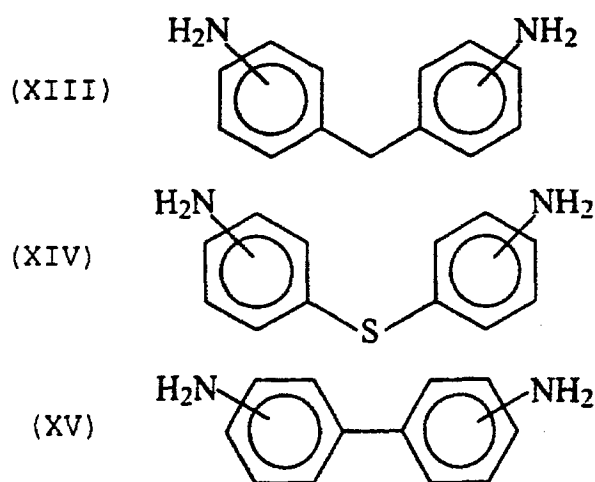
非限制性具體實施例中，含胺硬化劑可用於聚合反應作為催化劑，可攪混於結果所得聚合產物。

含胺硬化劑之非限制性範例包括伸乙基胺類。適當伸乙基胺類例如包括但非限於伸乙基二胺(EDA)、二伸乙基三胺(DETA)、三伸乙基四胺(TETA)、四伸乙基五胺(TEPA)、五伸乙基六胺(PEHA)、哌咁、嗎咁、經硫取代之嗎咁、哌啶、經取代之哌啶、二伸乙基二胺(DED)及2-

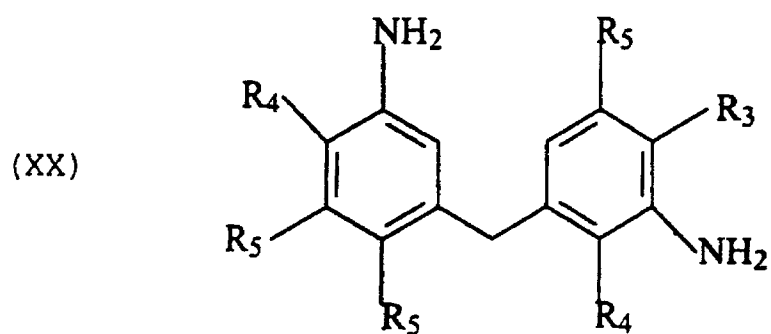
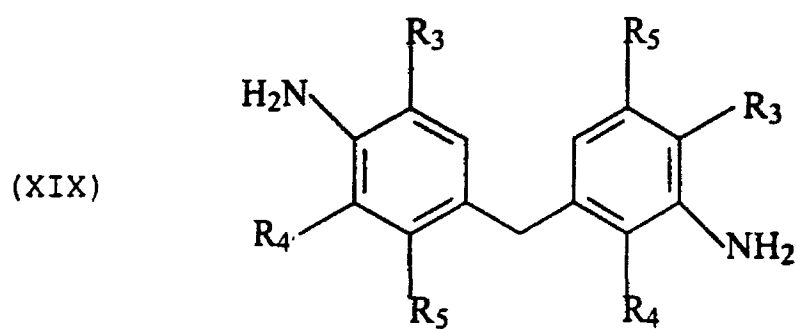
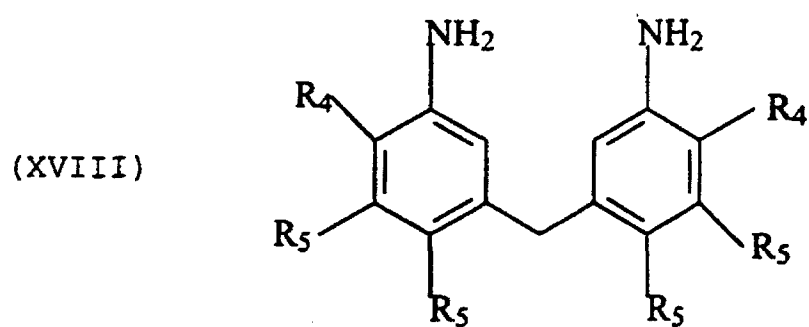
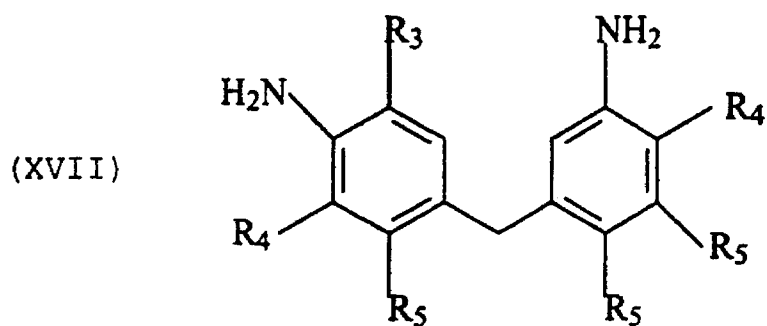
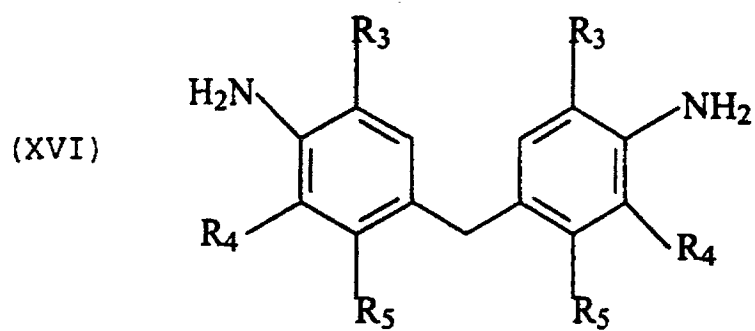
玖、發明說明

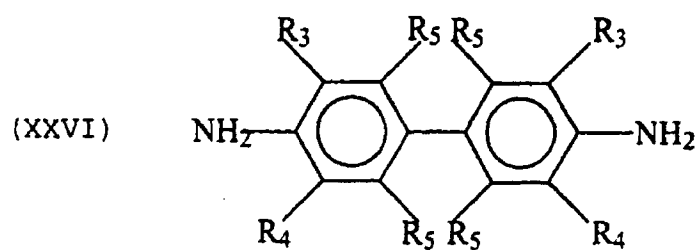
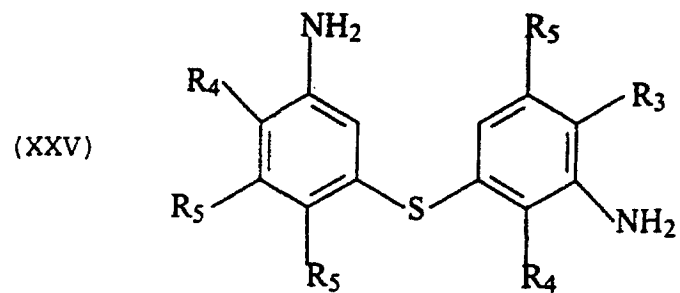
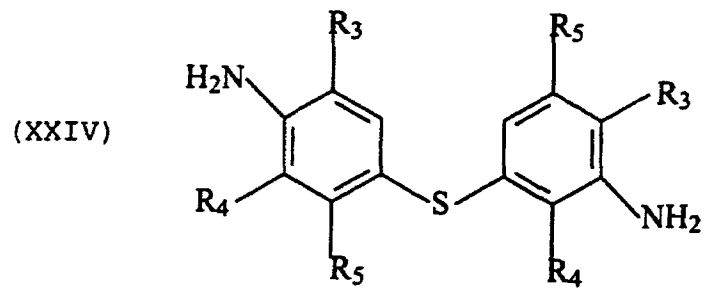
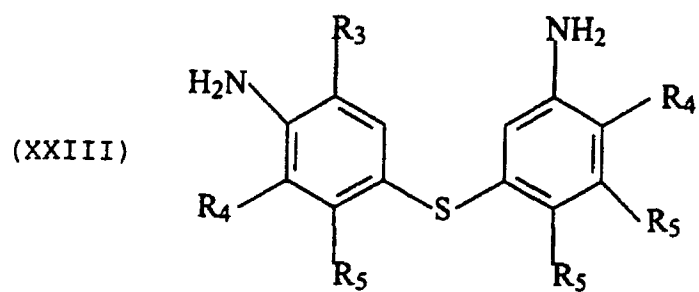
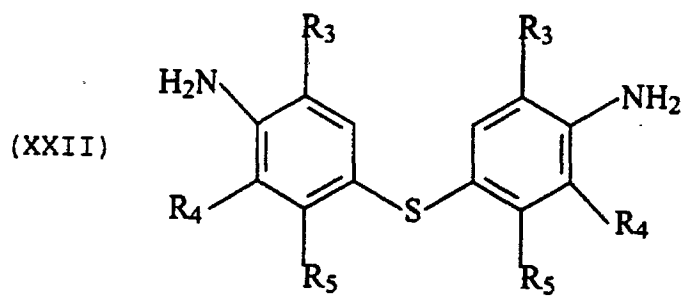
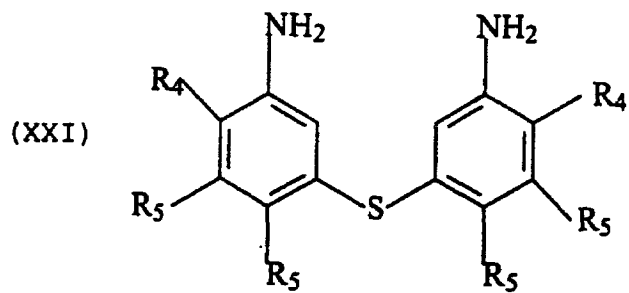
胺基-1-乙基哌咩。另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑可選自 C_1 - C_3 二烷基甲苯二胺之一或多種異構物，例如但非限於 3,5-二甲基-2,4-甲苯二胺、3,5-二甲基-2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺、3,5-二異丙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二異丙基-2,6-甲苯二胺、及其混合物。另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑為亞甲基二苯胺或三亞甲基二醇二(對-胺基苯甲酸酯)

本發明之另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑包括如下通式結構式(XIII-XV)之一：

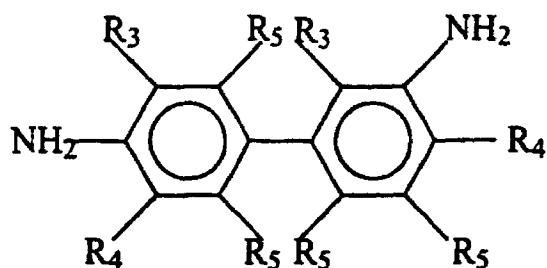


另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑包括一或多個通式 XVI-XX 表示之亞甲基貳苯胺，一或多個通式 XXI-XXV 表示之苯胺硫化物以及一或多個通式 XXVI-XXIX 表示之聯苯胺，

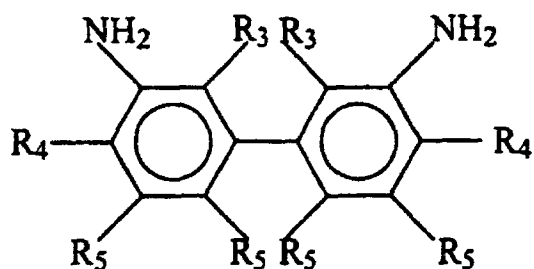




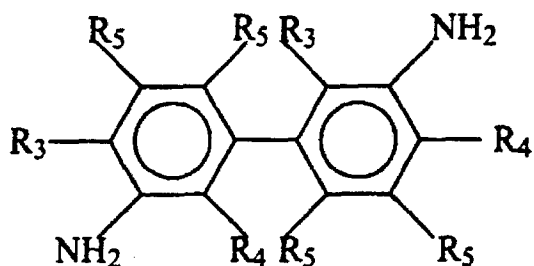
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)

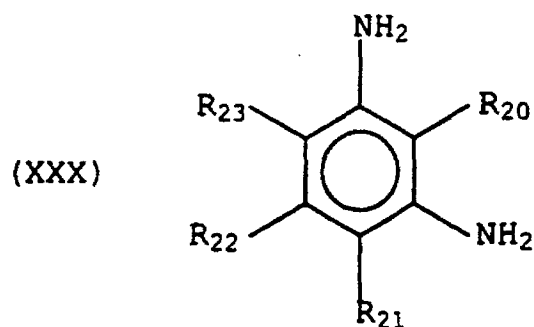


其中 R_3 及 R_4 各自分別表示 C_1 - C_3 烷基以及 R_5 係選自氫及鹵原子例如但非限於氯及溴。通式 XV 表示之二胺概略描述為 4,4'-亞甲基-貳(二烷基苯胺)。通式 XV 表示之二胺

5 之適當非限制性範例包括但非限於 4,4'-亞甲基-貳(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-亞甲基-貳(2,6-二乙基苯胺)、4,4'-亞甲基-貳(2-乙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基-貳(2,6-二異丙基苯胺)、4,4'-亞甲基-貳(2-異丙基-6-甲基苯胺)以及 4,4'-亞甲基-貳(2,6-二乙基-3-氯苯胺)。

10 另一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑包括如下通式結構式(XXX)表示之材料：

玖、發明說明



此處 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 分別選自 H、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基、 $\text{CH}_3\text{-S-}$ 及鹵原子(例如但非限於氯或溴)。本發明之非限制性具體實施例中，通式 XXX 表示之含胺硬化劑包括二乙基
 5 甲苯二胺(DETDA)，其中 R_{23} 為甲基、 R_{20} 及 R_{21} 各自為乙基以及 R_{22} 為氫。又一非限制性具體實施例中，含胺硬化劑包括 4,4'-亞甲基二苯胺。

非限制性具體實施例中，本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯包括多硫醇材料。又一非限制性具體實施例中，多硫
 10 醇材料有至少二個硫醇基。適當多硫醇材料包括但非限於前述材料。

非限制性具體實施例中，含硫之聚脲胺基甲酸酯係經由預聚物於真空除氣，含胺硬化劑及視需要使用之多硫醇於真空除氣進行聚合反應。含胺硬化劑及視需要使用之多
 15 硫醇隨後使用例如推進器或擠壓機與預聚物混合。所得反應混合物添加至模具，然後加熱模具。熱硬化週期係依據反應物之反應性及莫耳比以及是否存在有任何催化劑決定。
 非限制性具體實施例中，熱硬化週期包括將預聚物、硬化劑及視需要使用之多硫醇混合物由室溫加熱至 200°C 經
 20 歷 0.5 小時至 72 小時時間。

玖、發明說明

適當胺基甲酸酯生成性催化劑可用於本發明，俾增進聚胺基甲酸酯生成性材料之反應。適當胺基甲酸酯生成性催化劑為對經由NCO與含OH材料反應生成胺基甲酸酯有特異性之催化劑，該等催化劑極少傾向於加速可能導致脲基甲酸酯及異氰酸酯生成之副反應。適當催化劑之非限制性範例係選自路易士鹼、路易士酸、及插入催化劑組成的組群，例如述於烏爾曼工業化學百科，第5版，1992年，A21卷，673至674頁。非限制性具體實施例中，催化劑為有機酸之亞錫鹽，例如但非限於辛酸亞錫、二月桂酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、硫醇化二丁基錫、二順丁烯二酸二丁基錫、二乙酸二甲基錫、二月桂酸二甲基錫、1,4-二氯雜雙環[2.2.2]辛烷及其混合物。另一非限制性具體實施例中，催化劑為辛酸鋅、鉍或乙醯基丙酮酸鐵。

適當催化劑之其它非限制性範例包括第三級胺類例如但非限於三乙基胺、三異丙基胺、及N,N-二甲基苄基胺。適當第三級胺類係揭示於美國專利5,693,738，第10欄，第6-38行，該案揭示以引用方式併入此處。

非限制性具體實施例中，催化劑可攪混於含胺硬化劑。催化劑用量依據選用之特定催化劑可有寬廣變化。另一非限制性具體實施例中，催化劑用量以反應混合物總重為基準係低於5%重量比或低於3%重量比或低於1%重量比。例如二月桂酸二丁基錫用量相對於每100份聚胺基甲酸酯生成性材料為0.0005至0.02份。催化劑用量係依據採用之硬化溫度決定。

玖、發明說明

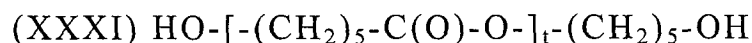
本發明之非限制性具體實施例中，可使用催化劑。適當催化劑之非限制性範例包括磷類、第三胺鹽類、以及第三胺類，例如但非限於三乙基胺、三異丙基胺及N,N-二甲基苄基胺。其它適當第三胺類之非限制性範例揭示於美國專利 5,693,738，第10欄，第6至38行，該案揭示以引用方式併入此處。

非限制性具體實施例中，催化劑可於混合預聚物之前，攪混於含胺硬化劑或含胺硬化劑與多元醇混合物。催化劑用量依據選用之特定催化劑可有寬廣變化。另一非限制性具體實施例中，催化劑用量以反應混合物總重為基準，可為低於5%重量比或低於3%重量比或低於1%重量比。

另一非限制性具體實施例中，本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯具有 $(-\text{NH}_2 + -\text{NH}- + -\text{OH} + \text{SH})$ 對 $(\text{NCO} + \text{NCS})$ 之莫耳當量比至少為0.4：1，或至少0.8：1或1.0：1或2：0：1.0或以下。

另一非限制性具體實施例中，含表硫化物材料之存在量讓表硫化物對 $(\text{NCO} + \text{OH} + \text{SH})$ 之比至少為0.75：1或1：1，或至少為1.3：1.0或4.0：1.0或以下或6.0：1.0或以下。

非限制性具體實施例中，聚脲胺基甲酸酯預聚物可為 DEDTA與具有下式XXXI之聚己內酯之反應產物：



此處t為1至10之整數；及4,4'-二異氰酸基環己基甲烷或通式XXXII之多元醇。

非限制性具體實施例中，含聚醚之多元醇包含包括環

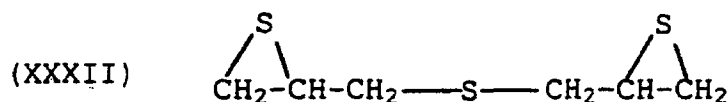
玖、發明說明

氧乙烷-環氧丙烷及/或環氧乙烷-環氧丁烷嵌斷之嵌斷聚合物。非限制性具體實施例中，含聚醚之多元醇包含如下化學式之嵌斷聚合物：



- 5 其中R表示氫或C₁-C₆烷基；Y表示CH₂；n為0至6之整數；a、b及c各自為0至300之整數其中a、b及c經選擇讓多元醇之重量平均分子量不超過32,000。

本非限制性具體實施例中，聚脲胺基甲酸酯預聚物可與通式XXXIII之含表硫化物材料反應：



10

- 另一非限制性具體實施例中，多種已知添加劑可攪混於本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯。此等添加劑包括但非限於光安定劑、熱安定劑、抗氧化劑、紫外光吸收劑、離型劑、靜態(非光發色)染料、顏料以及增撓添加劑例如但
- 15 非限於烷氧化酚苯甲酸酯及多(伸烷基二醇)二苯甲酸酯。抗黃化添加劑之非限制性範例包括3-甲基-2-丁烯醇、有機焦碳酸鹽、及三苯基亞磷酸酯(CAS分錄編號101-02-0)。此等添加劑之存在量，讓添加劑含量占預聚物總重低於10%重量比，或低於5%重量比，或低於3%重量比。另一
- 20 非限制性具體實施例中，前述視需要使用之添加劑可混合聚氰酸酯。又一具體實施例中，視需要使用之添加劑可混合含氫材料。

玖、發明說明

非限制性具體實施例中，結果所得本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯可為固體，且大致透明，因而適合用於光學或眼科應用。另一非限制性具體實施例中，含硫之聚脲胺基甲酸酯具有折射率至少為1.57，或至少1.58，或至少
5 1.60，或至少1.62。另一非限制性具體實施例中，含硫之聚脲胺基甲酸酯具有亞伯值至少35，或至少38，或至少39，或至少40，或至少41。

本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯可用於製備聚合產物，具有良好耐衝擊性/衝擊強度。非限制性具體實施例中
10 衝擊強度藉衝擊能試驗測量至少為2.0焦耳或至少4.95焦耳。衝擊能試驗係測試厚3毫米之聚合產物平坦薄片，將重量遞增之球由聚合物板中心上方50吋(1.25米)的距離落下測試。聚合物板破裂時則視為未通過試驗。用於此處「破裂」一詞表示裂痕貫穿聚合物板全厚度而斷成兩片或多
15 片，或目測可見任何板材料由內面脫落。

此外，本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯有低密度。非限制性具體實施例中，密度由大於1.0至小於1.25克/立方厘米，或大於1.0至小於1.3克/立方厘米。非限制性具體實施例中，密度係使用科技專家(TechPro)公司製造之密度科技(DensiTECH)儀器測量。又一非限制性具體實施例中，
20 密度係根據ASTM D297測量。

可使用本發明之含硫之聚脲胺基甲酸酯製備之固體物件包括但非限於光學透鏡例如平光鏡片及眼科鏡片、太陽眼鏡、窗子、汽車透明部分例如擋風玻璃、車旁燈及後車

玖、發明說明

燈以及飛機透明部分。

當用於製備光發色物件例如透鏡時，聚合產物必須對可激發攪混於基體之光發色物質之該部分電磁光譜為透明，換言之產生光發色物質之有色或開放形式之該紫外光波
5 長、以及含括光發色物質之最大吸收波長於其紫外光激發形式換言之開放形式之該部分可見光光譜。可用於本發明之聚合產物之光發色物質為有機光發色化合物或含有該有機光發色化合物之物質，其可攪混例如溶解、分散或擴散於此種聚合產物。

10 預期用以形成本發明之光發色物件之第一組有機光發色物質為具有激發吸收畸峰於大於590奈米之可見光範圍，例如大於590至700奈米。此等材料當於適當溶劑或基體曝光於紫外光時具有藍、藍綠或藍紫色。可用於本發明之此類物質例如包括但非限於螺(酞®淋)萘并鎗吡類以及螺(15 酞®淋)苯并鎗吡類。此等及其它光發色物質類別述於已經公開的參考文獻。例如參考美國專利案3,562,172；3,578,602；4,215,010；4,342,668；5,405,958；4,637,698；4,931,219；4,816,584；4,880,667；4,818,096。

第二組預期可用於形成本發明之光發色物件之有機光
20 發色物質具有至少一個吸收畸峰且較佳兩個吸收畸峰於400至小於500奈米之可見光範圍。此種材料典型於適當溶劑或基體曝光於紫外光時呈現黃橙色。此種化合物包括某些苯并庖喃類，換言之苯并庖喃及萘并庖喃。多種此等苯并庖喃類述於已公開之參考文獻例如參考美國專利案

玖、發明說明

3,567,605 ; 4,826,977 ; 5,066,818 ; 4,826,977 ; 5,066,818
 ; 5,466,398 ; 5,384,077 ; 5,238,931 ; 以及 5,274,132 。

第三組預期用於本發明之光發色物件之有機光發色物質具有一個吸收畸峰於400至500奈米之可見光範圍，以及
 5 另一吸收畸峰於500至700奈米之可見光範圍。此等材料於適當溶劑或基體曝光於紫外光時典型具有黃/褐色至紫/灰色。此等物質之範例包括某些苯并呋喃化合物，具有取代基於呋喃環之2-位置以及一個經取代或未經取代之雜環例如一個苯并噻吩環或苯并呋喃環稠合至苯并呋喃之苯部分
 10 。此等材料為美國專利案第5,429,774之主題。

其它預期使用之光發色物質為光發色有機-金屬二硫劑酸鹽(dithizonates)換言之(芳基偶氮)-硫甲酸芳醯肼酸鹽，例如二硫劑酸汞，例如述於美國專利案3,361,706。福吉得絲(Fulgides)及福吉米得絲(fulgimides)例如3-呋喃基及3-
 15 噻吩基福吉得絲及福吉米得絲述於美國專利案4,931,220，第20欄第5至第21欄第38行。

有關前述專利案之光發色物質之揭示內容以引用方式併入此處。本發明之光發色物件若有所需可含有一種光發色物質或光發色物質混合物。光發色物質混合物可用以達
 20 成某些活化色彩例如近中灰色或褐色。

此處所述各種光發色物質之用量及比例(當使用混合物時)，讓化合物混合物施用至聚合產物或攪混之聚合產物具有期望色彩，例如當使用未經濾光之日光激發時具有實質中性色彩，如灰色或褐色調，換言之儘可能接近指定

玖、發明說明

激發後之光發色物質色彩。前述光發色物質使用之相對量可有變化，部分係依據此等化合物激發物種之色彩強度以及期望之最終色彩決定。

此處所述光發色化合物或物質可藉業界所述多種方法
5 施用於或攪混於聚合產物。此等方法包括物質溶解或分散於聚合產物，例如聚合產物浸泡於光發色物質熱溶液或熱轉移而將光發色物質吸收入聚合產物；提供光發色物質成為毗鄰二層聚合產物間之一分開層，例如呈聚合物薄膜之一部分；以及呈塗層或塗層之一部分施用光發色物質於聚
10 合產物表面。「吸收」或「吸收」一詞意圖表示單獨光發色物質滲透入聚合產物內部，溶劑輔助光發色物質轉移吸收入多孔聚合物內部、氣相移轉以及其它此等移轉機轉。吸收方法之一範例包括下列步驟：使用光發色物質塗覆光發色物件；加熱光發色物件表面；接著由光發色物件表面
15 去除殘餘塗層。

光發色物質或含光發色物質之組成物施用或攪混於聚合產物之數量並無特殊限制，但需使用足量來獲得被激發時產生肉眼可見之光發色效應。通常此用量描述為光發色量。特定用量係依據照射時期望之色彩強度、以及用來攪
20 混或施用光發色物質之方法決定。典型地，施用或攪混之光發色物質愈多，則色彩強度愈高。通常攪混於或施用於光發色光學聚合產物之光發色物質總量為0.15至0.35毫克/平方厘米，該表面可攪混或施用光發色物質。

也預期光發色物質可於聚合(例如澆鑄硬化)組成物前

玖、發明說明

添加至多成分式有機組成物。但如此較佳，光發色物質對例如可能與存在的引發劑及/或第一及第二成分之異氰酸基、異硫氰酸基及胺基產生不良交互反應有抗性。不良交互反應可能導致光發色物質之去活化，例如捕捉呈開放或封閉形式。光發色物質也包括光發色顏料及有機光發色物質包囊於金屬氧化物，後者述於美國專利案4,166,043及4,367,170。充分包囊於有機聚合產物基體的有機光發色物質述於美國專利案4,931,220，該有機光發色物質也於硬化前攪混於本發明之多成分組成物。若光發色物質係於硬化前攪混於本發明之多成分有機組成物，則典型係於第一以及第二成分混合前攪混於第二成分。

【實施方式】

實施例

實施例1-聚脲胺基甲酸酯預聚物1(RP1)之製備

於配備有槳葉形攪拌器、溫度計進氣口及添加漏斗之反應容器內，饋進11721克(89.30當量NCO)得自拜耳公司之戴斯馬杜爾W，5000克(24.82當量OH)400 MW聚己內酯二醇(CAPA 2047A得自索維(Solvay)公司)，1195克(3.22當量OH)750 MW聚己內酯二醇(CAPA 2077A得自索維公司)，及217.4克(4.78當量OH)三羥基甲基丙烷(TMP)(得自亞利敘(Aldrich)公司)。戴斯馬杜爾W係得自拜耳公司，表示含20%反-反異構物以及80%順-順及順-反異構物之4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)。反應器內容物於150 rpm速率攪拌，施用氮氣氣氛，當反應器內容物加熱至120℃溫度時，

玖、發明說明

反應混合物開始放熱。移開熱量，溫度升高至峰溫140℃經歷30分鐘時間然後開始冷卻。溫度達120℃時施熱至反應器，且維持於該溫經歷4小時時間。反應混合物經抽樣，根據如下具體實施例所述方法分析% NCO。分析結果顯示13.1%自由態NCO基。倒出反應器內容物前，45.3克伊嘉諾(Irganox)1010得自汽巴特用化學品公司(為一種熱安定劑以及362.7克賽考博(Cyacorb)5411(得自西科公司)為一種紫外光安定劑，二劑混合於預聚物。

預聚物之NCO濃度係根據ASTM-D-2572-91使用下列
10 滴定測量程序測定。

滴定測量方法包含添加2克成分A樣本至錐形瓶。試樣以氮氣掃除，然後加入數克玻璃珠(5毫米)。混合物內使用吸量管加入20毫升1N二丁基胺(於甲苯)。混合物經渦動及加蓋。燒瓶置於加熱源上，燒瓶加熱至略為回流，於該溫
15 維持15分鐘然後冷卻至室溫。註，一片鐵氟龍置於篩子與接頭間來防止加熱期間壓力的累積。加熱週期期間，內容物經常性渦動試圖完全溶解及反應。空白值係使用提翠諾(Titrino)751動態自動滴定器，以1N鹽酸(HCl)直接滴定20
20 毫升經吸量之1N二丁基胺(DBA)加50毫升甲醇獲得及測定。一旦算出鹽酸當量濃度及DBA空白值，將該值程式規劃入自動滴定器。樣本冷卻後，內容物使用約50-60毫升甲醇移入燒杯。加入磁攪棒，樣本使用預先經過程式規劃之提翠諾751自動滴定器以1N鹽酸滴定。根據下式自動算出%NCO及IEW(異氰酸酯當量重)：

玖、發明說明

$\%NCO = (\text{空白毫升數} - \text{樣本毫升數}) \times (\text{鹽酸當量濃度}) \times (4.2018) / (\text{樣本重量, 克})$

$IEW = (\text{樣本重量, 克}) \times 1000 / (\text{空白毫升數} - \text{樣本毫升數}) \times (\text{鹽酸當量濃度})$

「鹽酸當量濃度」值測定如後。於預先稱重之燒杯內加入0.4克碳酸鈉一次標準品，記錄其重量。於其中加入
 5 50毫升去離子水，碳酸鈉以磁力攪拌溶解。配備有組合pH電極(亦即美壯(Metrohm)組合玻璃電極第6.0222.100號)之自動滴定器(亦即美壯GPD提翠諾751動態自動滴定器附有50毫升滴定管)用於使用1N鹽酸滴定一次標準品，記錄容積，該程序又重複二次，總共滴定三次，根據下式將平均
 10 值用作為當量濃度：

$\text{鹽酸當量濃度} = (\text{標準品重量, 克}) / (\text{鹽酸毫升數}) \times (0.053)$

實施例2-聚脲胺基甲酸酯預聚物2(RP2)之製備

於含有氮氣氣氛之反應容器內，450克400 MW聚己內酯，109克750 MW聚己內酯，114.4克三羥基甲基丙烷，
 15 3000克普龍尼克L62D及2698克戴斯馬杜爾W於室溫共同混合獲得NCO/OH當量比為2.86。戴斯馬杜爾W係得自拜耳公司，表示含20%反-反異構物及80%順-順及順-反異構物之4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)。普龍尼克L62D為聚環氧乙烷-聚環氧丙烷嵌斷聚醚二元醇，得自BASF公司。反
 20 應混合物加熱至65°C，此時加入30 ppm得自亞利敘公司之二月桂酸二丁基錫催化劑且移開加熱。結果放熱反應將混合物溫度升高至112°C。然後讓反應冷卻至約100°C，加入131克紫外光吸收計賽索博(Cyasorb)5411(得自美國氰胺/西科公司)以及32.66克伊嘉諾1010(得自汽巴嘉基公司)及0.98

玖、發明說明

克1%重量比伊薩萊藍(Exalite Blue)78-13(得自艾塞東(Exciton)公司)。混合物又於100°C攪拌2小時，然後讓及冷卻至室溫。使用前述(參考實施例1)之程序，測得預聚物之異氰酸酯(NCO)濃度為8.7%。

5 實施例3-聚脲胺基甲酸酯預聚物3(RP3)之製備

於含有氮氣氣氛之反應容器內，450克400 MW聚己內酯，109克750 MW聚己內酯，114.4克三羥基甲基丙烷，3000克普龍尼克L62D及3500克戴斯馬杜爾W於室溫共同混合獲得NCO/OH當量比為3.50。戴斯馬杜爾W係得自拜耳公司，表示含20%反-反異構物及80%順-順及順-反異構物之4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)。普龍尼克L62D為聚環氧乙烷-聚環氧丙烷嵌斷聚醚二元醇，得自BASF公司。反應混合物加熱至65°C，此時加入30 ppm得自亞利敘公司之二月桂酸二丁基錫催化劑且移開加熱。結果放熱反應將混合物溫度升高至112°C。然後讓反應冷卻至約100°C，加入131克紫外光吸收計賽索博5411(得自美國氰胺/西科公司)以及32.66克伊嘉諾1010(得自汽巴嘉基公司)及0.98克1%重量比伊薩萊藍78-13(得自艾塞東公司)。混合物又於100°C攪拌2小時，然後讓及冷卻至室溫。使用前述(參考實施例1)之程序，測得預聚物之異氰酸酯(NCO)濃度為10.8%。

實施例4-聚脲胺基甲酸酯預聚物4(RP4)之製備

於含有氮氣氣氛之反應容器內，508克400 MW聚己內酯，114.4克三羥基甲基丙烷，3000克普龍尼克L62D及4140克戴斯馬杜爾W於室溫共同混合獲得NCO/OH當量比

玖、發明說明

為4.10。戴斯馬杜爾W係得自拜耳公司，表示含20%反-反異構物及80%順-順及順-反異構物之4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)。普龍尼克L62D為聚環氧乙烷-聚環氧丙烷嵌斷聚醚二元醇，得自BASF公司。反應混合物加熱至65℃，

- 5 此時加入30 ppm得自亞利敘公司之二月桂酸二丁基錫催化劑且移開加熱。結果放熱反應將混合物溫度升高至112℃。然後讓反應冷卻至約100℃，加入150克紫外光吸收計賽索博5411(得自美國氰胺/西科公司)以及37.5克伊嘉諾1010(得自汽巴嘉基公司)及1.13克1%重量比伊薩萊藍78-13(得自
- 10 艾塞東公司)。混合物又於100℃攪拌2小時，然後讓及冷卻至室溫。使用前述(參考實施例1)之程序，測得預聚物之異氰酸酯(NCO)濃度為12.2%。

實施例5

- 15 30.0克RP1及10.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50℃藉攪拌混合至獲得均質混合物。4.00克PTMA，2.67克DETDA及5.94克MDA於50℃藉攪棒混合至獲得均質混合物。然後二混合物於50℃真空除氣。然後於此溫度混合及藉溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平
- 20 坦玻璃模具內。然後模具以130℃加熱5小時，獲得透明塑膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及耐衝擊性如表1所示。

實施例6

24.0克RP1及20.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50

玖、發明說明

℃藉攪拌混合至獲得均質混合物。2.00克DMDS，2.14克DETDA，4.75克MDA及0.12克伊嘉諾1010(得自汽巴特用化學品公司)於50℃藉攪棒混合至獲得均質混合物。然後二混合物於50℃真空除氣。然後於此溫度混合及藉溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平坦玻璃模具內。然後模具以130℃加熱5小時，獲得透明塑膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及耐衝擊性如表1所示。

實施例7

30.0克RP1及20.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50℃藉攪拌混合至獲得均質混合物。2.40克PTMA，5.34克DETDA及3.96克MDA於50℃藉攪棒混合至獲得均質混合物。然後二混合物於50℃真空除氣。然後於此溫度混合及藉溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平坦玻璃模具內。然後模具以130℃加熱5小時，獲得透明塑膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及耐衝擊性如表1所示。

實施例8

24.0克RP1及20.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50℃藉攪拌混合至獲得均質混合物。2.85克DETDA及3.96克MDA於50℃藉攪棒混合至獲得均質混合物。然後二混合物於50℃真空除氣。然後於此溫度混合及藉溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平坦玻璃模具內。然後模具以130℃加熱5小時，獲得透明塑膠片，該透明塑

玖、發明說明

膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及耐衝擊性如表1所示。

實施例9

30.0克RP3及25.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50
5 °C 藉攪拌混合至獲得均質混合物。3.75克DMDS，2.45克
DETDA及4.66克MDA於50°C 藉攪棒混合至獲得均質混合物。
。然後二混合物於50°C 真空除氣。然後於此溫度混合及藉
溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平
坦玻璃模具內。然後模具以130°C 加熱5小時，獲得透明塑
10 膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及
耐衝擊性如表1所示。

實施例10

30.0克RP4及25.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於50
°C 藉攪拌混合至獲得均質混合物。3.75克DMDS，2.71克
15 DETDA及5.17克MDA於50°C 藉攪棒混合至獲得均質混合物。
。然後二混合物於50°C 真空除氣。然後於此溫度混合及藉
溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平
坦玻璃模具內。然後模具以130°C 加熱5小時，獲得透明塑
膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度及
20 耐衝擊性如表1所示。

實施例11

30.0克RP2及21.4.0克貳-表硫丙基硫化物(式XXXI)於
50°C 藉攪拌混合至獲得均質混合物。3.21克DMDS，1.92
克DETDA及3.67克MDA於50°C 藉攪棒混合至獲得均質混合

玖、發明說明

物。然後二混合物於50℃真空除氣。然後於此溫度混合及藉溫和攪拌均化1-2分鐘。所得澄清混合物即刻饋進兩片平坦玻璃模具內。然後模具以130℃加熱5小時，獲得透明塑膠片，該透明塑膠片具有折射率(e-線)、亞伯值、密度

5 及耐衝擊性如表1所示。

表 1

實驗編號	折射率(e-線)	亞伯值	密度 (克/立方厘米)	耐衝擊能 (焦耳)
5	1.58	38	1.195	3.99
6	1.61	36	1.234	2.13
7	1.59	38	1.217	2.47
8	1.60	37	1.222	2.77
9	1.60	38	1.227	>4.95
10	1.59	37	1.211	3.56
11	1.59	38	1.218	>4.95

已經參照非限制性具體實施例說明本發明。其它人士當研讀且了解詳細說明時顯然可做出多種修改及變化。意圖解譯本發明含括為落入隨附之申請專利範圍或其相當範圍之全部此等修改及變更。

10

【圖式簡單說明】

[無]

15

【圖式之主要元件代表符號表】

[無]

肆、中文發明摘要

本發明係有關一種含硫之聚脲胺基甲酸酯及其製備方法。具體實施例中，含硫之聚脲胺基甲酸酯當至少部分硬化時，具有折射率至少1.57，亞伯值(Abbe number)至少35以及密度低於1.3克/立方厘米。此外，含硫之聚脲胺基甲酸酯可經由一種包含聚氰酸酯與至少一種含氫材料之聚脲胺基甲酸酯預聚物，至少一種含表硫化物材料以及一種含胺硬化劑反應製備。

伍、英文發明摘要

The present invention relates to a sulfur-containing polyureaurethane and a method of preparing said polyureaurethane. In an embodiment, the sulfur-containing polyureaurethane when at least partially cured can have a refractive index of at least 1.57, an Abbe number of at least 35 and a density of less than 1.3 grams/cm³. Further, the sulfur-containing polyureaurethane can be prepared by reacting a polyureaurethane prepolymer comprising a polycyanate and at least one hydrogen-containing material, at least one episulfide-containing material; and an amine-containing curing agent.

拾、申請專利範圍

第91133411號專利申請案申請專利範圍修正本

98.03.27

1. 一種含硫之聚脲胺基甲酸酯，適於具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米，該含硫之聚脲胺基甲酸酯，包含：
 - 5 (a)一種聚脲胺基甲酸酯預聚物，其包含一種聚氰酸酯，以及至少一含氫材料，其係選自聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物；
 - (b)至少一種含表硫化物材料；以及
 - 10 (c)一種含胺硬化劑之反應產物。
2. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，進一步包含衝擊強度至少為2焦耳。
3. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自聚異氰酸酯、聚異硫氰酸酯、及其混合物。
- 15 4. 如申請專利範圍第3項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自脂肪族聚異氰酸酯、環脂族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、及其混合物。
- 20 5. 如申請專利範圍第4項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自脂肪族二異氰酸酯、環脂族二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯、其環狀二元體及環狀三元體及其混合物。

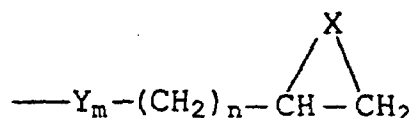
拾、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第4項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自聚氰酸環己基甲烷酯及其異構物混合物。
7. 如申請專利範圍第4項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)之反-反異構物。
8. 如申請專利範圍第4項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自3-異氰酸根-甲基-3,5,5-三甲基環己基-異氰酸酯；間-四甲基二甲苯二異氰酸酯[1,3-貳(1-異氰酸根-1-甲基乙基)-苯]及其混合物。
9. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氫材料具有重量平均分子量由200至32,000。
10. 如申請專利範圍第9項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氫材料具有重量平均分子量由2,000至15,000。
11. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氫材料包含衍生自聚醚多元醇之嵌斷部分。
12. 如申請專利範圍第11項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚醚多元醇包含下式：

$$\text{H}-(\text{O}-\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n)_a-(\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n-\text{O})_b-(\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n-\text{O})_c-\text{H}$$

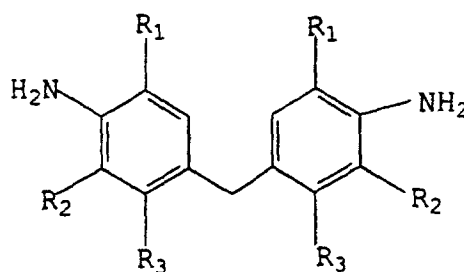
其中R表示氫或C₁-C₆烷基；Y表示CH₂；n為0至6之整數；a、b及c各自為1至300之整數，其中a、b及c係選擇讓多元醇之重量平均分子量不超過32,000。
13. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含表硫化物材料中之至少一者含有下述部分：

拾、申請專利範圍



其中X為S或O；Y為C₁-C₁₀烷基、O或S；m為0至2之整數以及n為0至10之整數。

14. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑係選自具有如下化學式之材料及其混合物：



其中R₁及R₂各自分別係選自甲基、乙基、丙基及異丙基以及R₃選自氫及氯。

15. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑為4,4'-亞甲基貳(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。
16. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑係選自2,4-二胺基-3,5-二乙基-甲苯；2,6-二胺基-3,5-二乙基-甲苯及其混合物。
17. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑具有NCO/NH₂當量比由1.0 NCO/0.60 NH₂至1.0 NCO/1.20 NH₂。
18. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該亞伯值至少為36。
19. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其

拾、申請專利範圍

中該折射率至少為1.60。

20. 如申請專利範圍第1項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該密度係低於1.25克/立方厘米。

21. 一種製備含硫之聚脲胺基甲酸酯之方法，包含下列步驟：

5

(a)讓一種聚脲胺基甲酸酯預聚物反應，其包含一種聚氰酸酯以及至少一含氫材料，其係選自聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物；

10

(b)讓該預聚物與至少一種含表硫化合物之材料反應；以及

(c)讓得自步驟(b)之混合物與含胺硬化劑反應；

其中該含硫之聚脲胺基甲酸酯適於具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米

15

其中該預聚物具有NCO/OH當量比由2.0至小於4.5。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，進一步包含衝擊強度至少為2焦耳。

23. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該聚氰酸酯係選自聚異氰酸酯、聚異硫氰酸酯、及其混合物。

20

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該聚氰酸酯係選自脂肪族聚異氰酸酯、環脂族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、及其混合物。

25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該聚氰酸酯係選

拾、申請專利範圍

自脂肪族二異氰酸酯、環脂族二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯、其環狀二元體及環狀三元體及其混合物。

26. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該聚氰酸酯係選自聚氰酸環己基甲烷酯及其異構物混合物。
- 5 27. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該聚氰酸酯係選自4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)之反-反異構物。
28. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該聚氰酸酯係選自3-異氰酸根-甲基-3,5,5-三甲基環己基-異氰酸酯；間-四甲基二甲苯二異氰酸酯[1,3-貳(1-異氰酸根-1-甲
- 10 基乙基)-苯]及其混合物。
29. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含氫材料具有重量平均分子量由200至32,000。
30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該含氫材料具有重量平均分子量由2,000至15,000。
- 15 31. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含氫材料包含衍生自聚醚多元醇之嵌斷部分。
32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該聚醚多元醇包含下式：

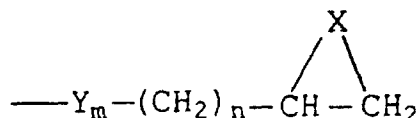
$$\text{H}-(\text{O}-\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n)_a-(\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n-\text{O})_b-(\text{CRR}(\text{CRR})-\text{Y}_n-\text{O})_c-\text{H}$$

其中R表示氫或C₁-C₆烷基；Y表示CH₂；n為0至6之整數；a、b及c各自為1至300之整數，其中a、b及c係選擇讓多元醇之重量平均分子量不超過32,000。
- 20 33. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該多硫醇係選自脂肪族多硫醇、環脂族多硫醇、芳香族多硫醇、聚合

拾、申請專利範圍

物多硫醇、含醚鍵聯之多硫醇、含硫化物鍵聯之多硫醇、含多硫化物鍵聯之多硫醇。

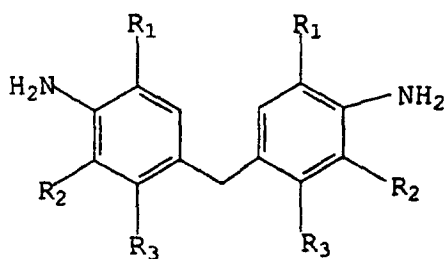
34. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含表硫化物材料中之至少一者含有下述部分：



5

其中X為S或O；Y為C₁-C₁₀烷基、O或S；m為0至2之整數以及n為0至10之整數。

35. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含胺硬化劑係選自具有如下化學式之材料及其混合物：



10

其中R₁及R₂各自分別係選自甲基、乙基、丙基及異丙基以及R₃選自氫及氯。

36. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含胺硬化劑為4,4'-亞甲基貳(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。

15

37. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含胺硬化劑係選自2,4-二胺基-3,5-二乙基-甲苯；2,6-二胺基-3,5-二乙基-甲苯及其混合物。

38. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該含胺硬化劑具有NCO/NH₂當量比由1.0 NCO/0.60 NH₂至1.0 NCO/1.20 NH₂。

20

拾、申請專利範圍

39. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該亞伯值至少為36。
40. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該折射率至少為1.60。
- 5 41. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該密度係低於1.25克/立方厘米。
42. 一種光學物件，包含一種含硫之聚脲胺基甲酸酯，其適於具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米，且該含硫之聚脲胺基甲酸酯，包含：
- 10
- (a)一種聚脲胺基甲酸酯預聚物，其包含一種聚氰酸酯，以及至少一含氫材料，其係選自聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物；
- 15 (b)至少一種含表硫化合物材料；以及
- (c)一種含胺硬化劑
- 之反應產物。
43. 如申請專利範圍第42項之光學物件，進一步包含衝擊強度至少為2焦耳。
- 20 44. 一種光發色物件，包含一種含硫之聚脲胺基甲酸酯，其適於具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米，且該含硫之聚脲胺基甲酸酯，包含：
- (a)一種聚脲胺基甲酸酯預聚物，其包含一種聚氰

拾、申請專利範圍

酸酯，以及至少一含氫材料，其係選自聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物；

(b)至少一種含表硫化合物材料；以及

5 (c)一種含胺硬化劑

之反應產物。

45. 如申請專利範圍第44項之光發色物件，進一步包含衝擊強度至少為2焦耳。

46. 一種含硫之聚脲胺基甲酸酯，包含：

10 (a)一種聚脲胺基甲酸酯預聚物，其包含一種聚氰酸酯，以及至少一含氫材料，其係選自聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物；

(b)至少一種含表硫化合物材料；以及

15 (c)一種含胺硬化劑；

之反應產物；

其中該含硫之聚脲胺基甲酸酯適於具有折射率至少1.57，亞伯值至少35及密度低於1.3克/立方厘米，

其中該預聚物具有NCO/OH當量比由2.0至小於

20 4.5。

47. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，進一步包含衝擊強度至少為2焦耳。

48. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自聚異氰酸酯、聚異硫氰酸酯、及

拾、申請專利範圍

其混合物。

49. 如申請專利範圍第48項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自脂肪族聚異氰酸酯、環脂族聚異氰酸酯、芳香族聚異氰酸酯、及其混合物。
- 5 50. 如申請專利範圍第48項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自脂肪族二異氰酸酯、環脂族二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯、其環狀二元體及環狀三元體及其混合物。
- 10 51. 如申請專利範圍第48項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自聚氰酸環己基甲烷酯及其異構物混合物。
52. 如申請專利範圍第48項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自4,4'-亞甲基貳(環己基異氰酸酯)之反-反異構物。
- 15 53. 如申請專利範圍第48項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚氰酸酯係選自3-異氰酸根-甲基-3,5,5-三甲基環己基-異氰酸酯；間-四甲基二甲苯二異氰酸酯[1,3-貳(1-異氰酸根-1-甲基乙基)-苯]及其混合物。
- 20 54. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氮材料具有重量平均分子量由200至32,000。
55. 如申請專利範圍第54項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氮材料具有重量平均分子量由2,000至15,000。
56. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含氮材料包含衍生自聚醚多元醇之嵌斷部分。

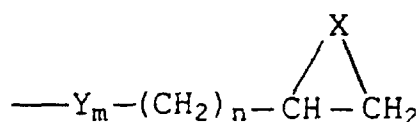
拾、申請專利範圍

57. 如申請專利範圍第56項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該聚醚多元醇包含下式：



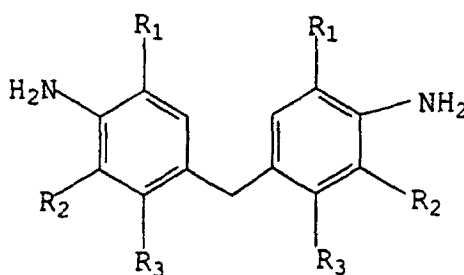
- 5 其中R表示氫或C₁-C₆烷基；Y表示CH₂；n為0至6之整數；a、b及c各自為1至300之整數，其中a、b及c係選擇讓多元醇之重量平均分子量不超過32,000。

58. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含表硫化物材料中之至少一者含有下述部分：



- 10 其中X為S或O；Y為C₁-C₁₀烷基、O或S；m為0至2之整數以及n為0至10之整數。

59. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑係選自具有如下化學式之材料及其混合物：



15

其中R₁及R₂各自分別係選自甲基、乙基、丙基及異丙基以及R₃選自氫及氯。

60. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑為4,4'-亞甲基貳(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。

- 20 61. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其

拾、申請專利範圍

中該含胺硬化劑係選自2,4-二胺基-3,5-二乙基-甲苯；
2,6-二胺基-3,5-二乙基-甲苯及其混合物。

62. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該含胺硬化劑具有NCO/NH₂當量比由1.0 NCO/0.60 NH₂至1.0 NCO/1.20 NH₂。
- 5
63. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該亞伯值至少為36。
64. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該折射率至少為1.60。
- 10
65. 如申請專利範圍第46項之含硫之聚脲胺基甲酸酯，其中該密度係低於1.25克/立方厘米。

陸、(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]

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：[無]