

公告本

90.11.20 修正
年 月 日 補充

申請日期	88.12.15
案 號	88121970
類 別	C08G18/48, 18/10, C08K5/00, 5/12, 5/51

A4
C4

499444

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	熱固性聚胺基甲酸酯/尿素-形成組成物
	英 文	Thermosetting polyurethane/urea-forming compositions
二、發明 人	姓 名	1.迪迪耶 亞爾奴 2.克里斯賓 法蘭克 麥斯威爾 瓊斯 3.隆納德 歐文 羅森伯格
	國 籍	1.法國 2.英國 3.美國
	住、居所	1.法國 11230 夏拉柏,阿默杜卡薩爾 2.英國劍橋 CB1 6NE,林頓 芬鎮斯路 50 號 3.美國康乃狄克州 06477 橘市,四分里路 781 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	凡堤寇公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士, 4057 巴賽爾城, 克律貝街 200 號
	代 表 人 姓 名	1. 威納·豪雀斯特 2. 馬利歐·葛瑞茲

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
美 1998.12.17 60/112,656

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

本發明係有關能夠在室溫硬化之澆鑄聚胺基甲酸酯及/或聚胺基甲酸酯/尿素-形成組成物。更特定言之，本發明係有關液體組成物其含有異氰酸酯-官能性預聚物，其芳族胺硬化劑及一非揮發性磷酸酯或酞酸酯增塑劑。經選出的聚胺基甲酸酯/尿素-形成組成物，於室溫硬化後，可製成不出汗(non-sweating)，不變形的澆鑄物或具有優良彈性，韌性，抗扯強度及磨耗性之板件。

發明背景

芳族聚異氰酸酯係熟知者且廣被用來製備聚胺基甲酸酯和聚胺基甲酸酯/尿素彈性體。彼等芳族二異氰酸酯通常包括組成物例如 2,4-甲苯二異氰酸酯，2,6-甲苯二異氰酸酯，4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)及其類似物。於聚胺基甲酸酯和聚胺基甲酸酯/尿素彈性體的製備中，係用芳族二異氰酸酯與長鏈(高分子量)多元醇反應製成含有游離異氰酸酯基之預聚物其隨後可用短鏈(低分子量)多元醇或芳族二胺予以鏈增長而形成聚胺基甲酸酯或聚胺基甲酸酯/尿素彈性體。通常係使用長鏈高分子量多元醇，如分子量高於250者，來形成預聚物而鏈增長劑通常為短鏈多元醇，如，C₂-C₁₀多元醇，或芳族二胺。長鏈，高分子量多元醇可對樹脂提供撓性和彈性體性質，而短鏈多元醇或芳族二胺則提供鏈增長或交聯且使所得彈性體聚合物增加韌性和剛性。

對於單核芳族二異氰酸酯，例如甲苯二異氰酸酯的一項主要問題係有關經察覺的健康危險性及彼等的揮發性。

五、發明說明（ 2 ）

已知者於一預聚物混合物中的殘留甲苯二異氰酸酯(游離甲苯二異氰酸酯)可經由降低預聚物混合物的異氰酸酯/羟基比例而減少。這種改變無論如何都在當要將預聚物鏈增長(或硬化)時對於加工具有不利的影響，亦即，硬度蓄積率會非常明顯地減低，導致拖長的離型時間。預聚物黏度也會蓄積到妨礙在周溫下的可加工性之程度。

另外已知可經由真空蒸餾或其它方法以物理方式從預聚物脫除掉殘留甲苯二異氰酸酯。

此外也已知可經由摻加 2,4 甲苯二異氰酸酯二聚物於預聚物混料內，可使用低 NCO/OH 比例來得到所欲低殘留游離甲苯二異氰酸酯含量同時保持住所欲的硬度蓄積速率。此種組成物被記載於美國專利第 5,077,371 號中，其併於本文作為參考。其預聚物的黏度係在 100℃ 測量且在超過 100℃ 的溫度下使用 4,4'-亞甲基-雙(3-氯)苯胺予以硬化，該 '371 專利的教示中未述及或可預期之磷酸酯增塑劑或室溫硬化。因此，需要有一種具有低游離甲苯異氰酸酯含量且能夠在周溫澆鑄或硬化之聚胺基甲酸酯/尿素形成組成物。

增塑劑係常用於聚胺基甲酸酯發泡組成物中以修飾發泡體性質或使加工順利者，例如在美國專利第 5,817,860 號中所說明者。其中所列出的增塑劑之例子為酞酸二辛酯，酞酸二異辛酯，酞酸二甲酯，酞酸二丁酯，磷酸三丁酯，磷酸三苯酯，磷酸三苯基酯，磷酸三苯基酯；鹵化聯苯類及芳族油類。

美國專利第 5,688,892 號述及一種以低溫定形聚胺基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明（ 3 ）

酸酯配方為基之防水性配方，其係使用所選的芳族二胺硬化劑和增塑劑及與聚氧化丙烯或聚氧化乙烯多元醇反應過之甲苯二異氰酸酯。其中所用的增塑劑為酞酸二辛酯。

已公開的歐洲專利申請案 829,497 述及聚胺基甲酸酯澆鑄組成物，其係以異氰酸酯或異氰酸酯官能性預聚物，所選具有相當低極性的芳族胺硬化劑及作為增塑劑的烴油為基。

不過，許多種習用的增塑劑不是太具揮發性而導致尺寸不穩定性，就是會變得在硬化後具有物理不相容性，或是具有不足的黏度減低效應。本發明可克服這些障礙而製成合意的室溫可硬化性具有低游離甲苯二異氰酸酯含量之聚胺基甲酸酯／尿素-形成產物。

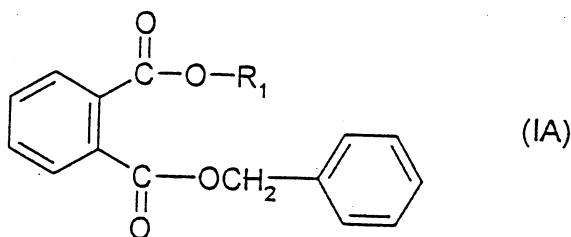
發明概述

本發明於一具體實施例中係有關可在 15 至 35°C 之間的溫度下澆鑄和硬化之聚胺基甲酸酯／尿素-形成澆鑄組成物，其係使用含下列成分的反應混合物：(a)一異氰酸酯成分或具有每分子至少兩個異氰酸酯基之異氰酸酯官能性預聚物，其含有聚四亞甲基二醇或已與聚四亞甲基二醇反應過，(b)芳族胺硬化劑，和(c)具有在 25°C 下低於 100mPa 之蒸氣壓之磷酸酯或酞酸酯。成分(a)較佳者為低游離甲苯二異氰酸酯預聚物摻合物。成分(a)更佳者為一種有機二異氰酸酯與聚四亞甲基二醇的反應混合物之預聚物摻合物。該澆鑄組成物可更包括具有至少為 250 的數量平均分子量之聚醚-及/或聚酯多元醇。

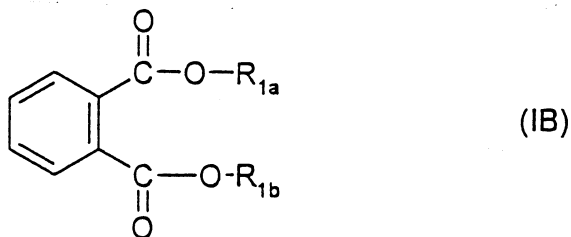
五、發明說明 (4)

該芳族胺硬化劑較佳者選自二乙基甲苯二胺，第三丁基甲苯二胺，二甲基硫基甲苯二胺，和 1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷所組成之族群中。

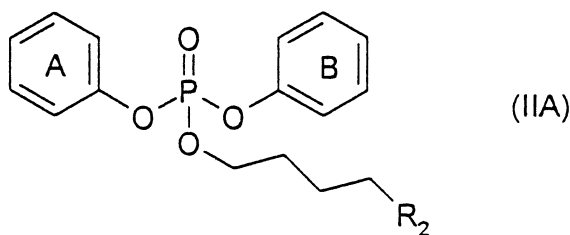
該磷酸酯或酞酸酯較佳者為式 (IA),(IB),(IIA),(IIB) 或 (III) 所表示者：



其中 R₁ 為未經取代或經烷基取代的 C₃-C₁₂ 烷基，



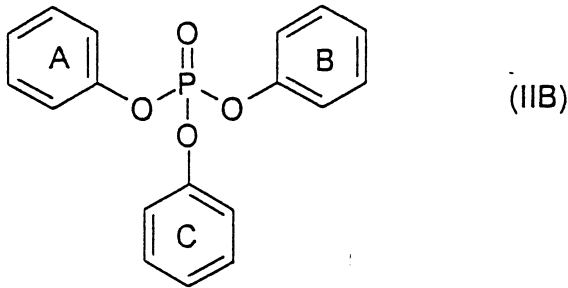
其中 R_{1a} 和 R_{1b} 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₅-C₁₂ 烷基；或根據式 (IIA) 和 (IIB) 之磷酸酯



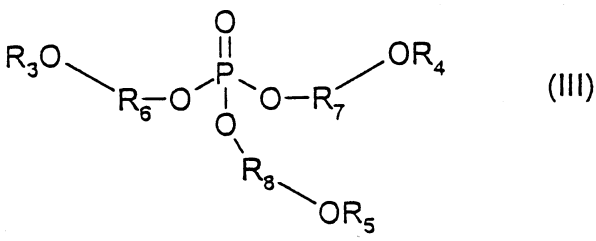
其中 R₂ 為氫或未經取代或經烷基取代的 C₂-C₆ 烷基，且芳環 A 和 B 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基；

A7
B7

五、發明說明 (5)



其中芳環 A,B 和 C 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基，或式(III)磷酸酯



其中 R₃,R₄,R₅ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷基且 R₆,R₇ 和 R₈ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷撐。更佳者，成分(c)為三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

於另一具體實施例中，本發明係有關一種澆鑄聚胺基甲酸酯，其可由包括下述的方法而得：用(a)一異氰酸酯成分或具有每分子至少兩個異氰酸酯基之異氰酸酯官能性預聚物，且其含有聚四亞甲基二醇或已與聚四亞甲基二醇反應過，(b)芳族胺硬化劑，與(c)具有在 25℃的蒸氣壓低於 100mPa 之磷酸酯或酞酸酯反應。成分(a)可為起源自有機二異氰酸酯和聚四亞甲基二醇的反應混合物之預聚物摻合物。獲得澆鑄聚胺基甲酸酯所用的芳族胺硬化劑係選自下列所成族群之中者：二乙基甲苯二胺，第三丁基甲苯二胺，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

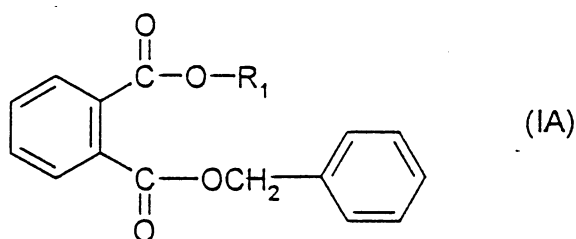
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

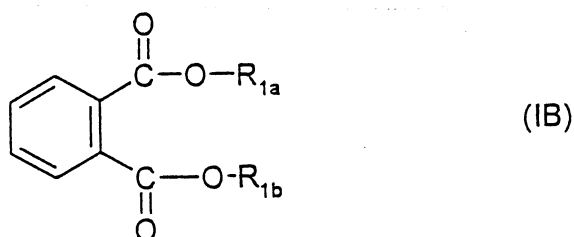
五、發明說明 (6)

二甲基硫基甲苯二胺，和 1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷。要獲得所欲澆鑄聚胺基甲酸酯所用的反應物可更包括具有數量平均分子量為至少 250 之聚醚-及/或聚酯多元醇。

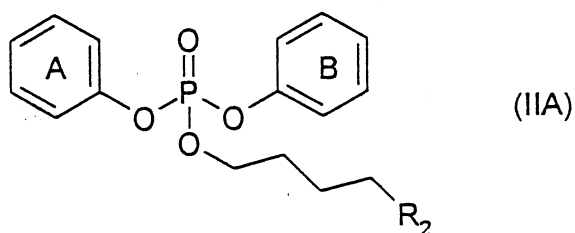
本發明方法所用的磷酸酯或酞酸酯較佳者可為式 (IA),(IB),(IIA),(IIB)或(III)所表示者：



其中 R_1 為未經取代或經烷基取代的 C_3-C_{12} 烷基，

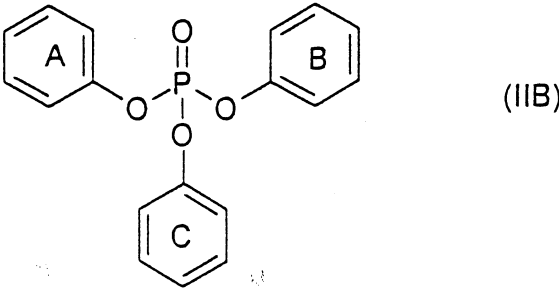


其中 R_{1a} 和 R_{1b} 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C_5-C_{12} 烷基；或根據或(IIA)和(IIB)之磷酸酯

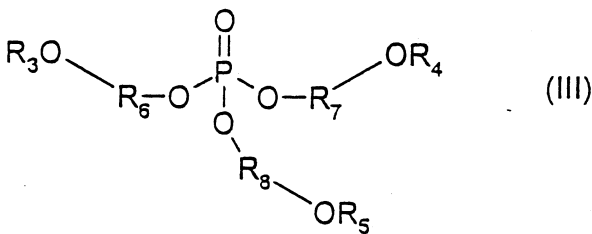


其中 R_2 為氫或未經取代或經烷基取代之 C_2-C_6 烷基，且芳環 A 和 B 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基；

五、發明說明 (7)



其中芳環 A,B 和 C 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基者，或式(III)磷酸酯



其中 R₃,R₄,R₅，彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷基且 R₆,R₇ 和 R₈ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷撐。更佳者，成分(c)為三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

本發明更有關另一具體實施例，其為用以將聚胺基甲酸酯／尿素形成組成物予以硬化之方法，其包括將該聚胺基甲酸酯／尿素-形成組成物在 15 至 35℃的溫度間接觸(a)芳族胺硬化劑，其具有至少兩個伯胺基，和(b)在 25℃下具有低於 100mPa 之蒸氣壓之增塑劑與該聚胺基甲酸酯／尿素一形成組成物接觸。

發明之詳細說明

用於本發明中的異氰酸酯為具有每分子兩個或更多個異氰酸酯基的平均官能度之異氰酸酯。適當的二異氰酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (8)

之例子爲 2,4-甲苯二異氰酸酯，4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯，二苯基甲烷二異氰酸酯對苯基二異氰酸酯，異佛爾酮二異氰酸酯，4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)，萘二異氰酸酯和六亞甲基二異氰酸酯之混合物及經鏈增長的預聚物摻合物。可以用烷撐二胺或二醇與超量的異氰酸酯成分反應製成此種經鏈增長的預聚物摻合物。

於一較佳具體實施例中，低游離甲苯二異氰酸酯預聚物係經由用甲苯二異氰酸酯與高分子量脂族聚酯或聚醚多元醇反應製成具有甲苯二異氰酸酯含量低於 0.4 重量%之預聚物，視需要脫除掉過量的甲苯二異氰酸酯。視需要而定，也可以用低分子量多元醇（數量平均分子量小於 250）和高分子量多元醇（數量平均分子量至少 250）的混合物與和甲苯二異氰酸酯反應。

代表性甲苯二異氰酸酯類包括兩種主要的異構物，2,4-和 2,6-二異氰酸酯，及視情況者，少量的鄰位異構物，2,3-和 3,4-異構物。商業上，甲苯二異氰酸酯爲 2,4-和 2,6-異構物的 65:35，80:20，或 99:1 重量比之異構物混合物且視情況含 0-5 重量%的鄰位異構物。異構物混合物較佳者是在約 65-100%之 2,4-異構物且其餘(0-35%)基本上爲 2,6-異構物之範圍內。2,6-異構物的最佳範圍爲 20-35%。

2,4-甲苯二異氰酸酯二聚物可加到所選有機二異氰酸酯中的量可以高達該二聚物在約 80°C 下的溶解度限值以形成異氰酸酯摻合物。較佳者，該二聚物的含量爲該異氰酸酯摻合物，亦即該甲苯二異氰酸酯二聚物與所選有機二異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (9)

氰酸酯的混合物，之高達約 6.0 重量%。更佳者該異氰酸酯摻合物中含有高達約 4.0 重量%的二聚物。

高分子量多元醇，特別是具有至少 250 的數量平均分子量之聚醚多元醇或聚酯多元醇，可以用來製備本發明預聚物。較佳者為具有約 650 至 3000 的數量平均分子量之多元醇，最佳者為具有數量平均分子量為 1000 之多元醇。該高分子量多元醇所具數量平均分子量可高到 10,000 或低到 250。較佳的聚醚多元醇為通式 $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$ 所表示的聚烷撐醚多元醇，其中 R 為烷撐且 n 為整數其大到足以使該聚醚多元醇具有至少 250 之數量平均分子量。這些聚烷撐醚多元醇皆為熟知的聚胺基甲酸酯產品之成分且可經由用環狀醚例如烷撐氧化物和烷撐二醇，二羟基醚，與類似者以已知方法聚合而製備成。特別較佳高分子量多元醇為聚四亞甲基二醇。

聚酯多元醇係經由反應二元酸（常為己二酸但也可以含有其它成分例如癸二酸或酞酸）與二醇例如其中需要線型聚合物鏈段的乙二醇，1,2-丙二醇，1,4-丁二醇和二乙二醇等，或若需要鏈分枝或最終交聯時可包括更高官能度的單位例如甘油，三甲基醇丙烷，季戊四醇，山梨糖醇等，某些聚酯多元醇在彼等的製造中也採用己內酯和二聚化不飽和脂肪酸。另一類形式的聚酯係經由 ϵ -己內酯在起始劑存在下行加成聚合而得者。可以使用的其它多元醇為具有至少兩個羟基且其基本骨架係經由將例如丁二烯和異戊二烯等單體予以聚合或共聚合而得者。

五、發明說明 (10)

製造本發明預聚物摻合物所用起始多元醇部份可以為高分子量多元醇，如先前所說明者，和低分子量多元醇之組合。脂族二醇為較佳的低分子量多元醇。適當的脂族二醇為乙二醇，二乙二醇，二丙二醇，新戊二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，和其類似者。最佳的低分子量二醇為 1,4-丁二醇。一般而言，低分子量二醇的重量必須不超過高分子量二醇與低分子量二醇之組合的 20%。較佳範圍為該組合的 0 至 15%；更佳者為 0-8%。

較佳地製備該預聚物係經由裝載甲苯二異氰酸酯，然後加入多元醇或起始多元醇摻合物，將溫度維持在室溫至高達 150°C 足夠時間以反應所有可得之羥基基團，然後藉由真空蒸餾或其他物理方法去除未反應的甲苯二異酸酯。較佳的反應溫度為 50°C 至 100°C，更佳的溫度為 50°C 至 85°C。將產物倒在容器內置於氮氣圍下並貯存於室溫中。一種特別較佳的預聚物為在商業上可在商品名 Adiprene®LF750D 下得自 Uniroyal Corporation 者。

反應物中的異氰酸基對羥基之化學計算比例必須較佳地為 2/1 至 30/1 雖則略為較低和較高比例也為允許者。當該比例太過於低時，異氰酸基終端的聚胺基甲酸酯所具分子量會變得大（因為形成有一個以上多元醇部份體之寡聚物之故）而使物團的黏度造成相當更難以將鏈增長劑混合到預聚物內。而於另一極端上，趨近 30/1 比例超量會導致混合物中有高水平的游離二異氰酸酯（伴隨著更高的脫除成本）。所以較佳比例為 2.5/1 至 10/1。

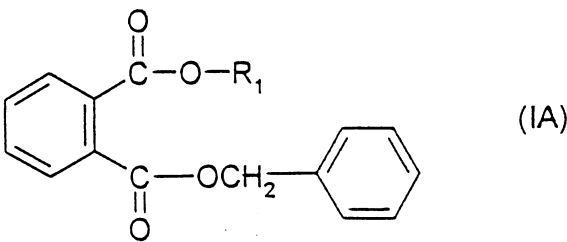
五、發明說明 (II)

上文所述預聚物中要用到的硬化劑為具有兩個或更多胺基的有機芳族多元胺。該有機芳族多元胺可以與上述聚醚-及/或聚酯-多元醇組合以修飾最後產物或硬化特性。當然，需要時可以使用已知觸媒配合該硬化劑。

芳族多元胺物質的例子為：二乙基甲苯二胺(DETDA)，第三丁基甲苯二胺(TBTDA)，二甲基硫基甲苯二胺(Ethacure™ 300)(得自 Albermarle Corporation)，三亞甲基二醇二-對-胺基苯甲酸酯(Vibracure™ A 157 得自 Uniroyal Chemical Company 或 Versalink™ 740 得自 AirProducts and Chemicals Inc.)，和 1,2-雙-(2-胺基苯基硫基)乙烷(Cyanacure,得自 American Cyanamid Company)。最佳的芳族多元胺為二甲基硫基甲苯二胺。

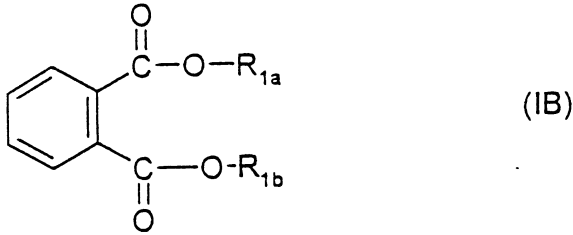
可澆鑄的組成物係將上文所述異氰酸酯成分及/或預聚物摻合物和硬化劑與增塑劑組合，該增塑劑具有在 25℃的蒸氣壓為低於 100mPa 及/或根據 ASTM 1203-67 在 87℃下 24 小時後的蒸發率為<40%。較佳的增塑劑為在 25℃的蒸氣壓低於 100mPa 的磷酸酯或酞酸酯。

特別較佳的增塑劑為根據式(IA)和(IB)之烷基苄基酞酸酯單體

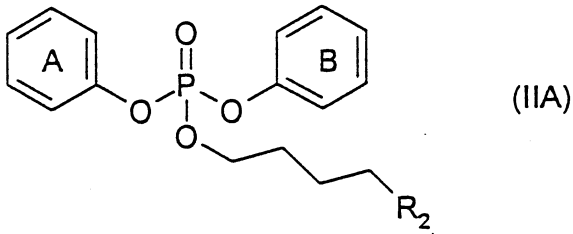


其中 R₁ 為未經取代或經烷基取代之 C₃-C₁₂ 烷基，

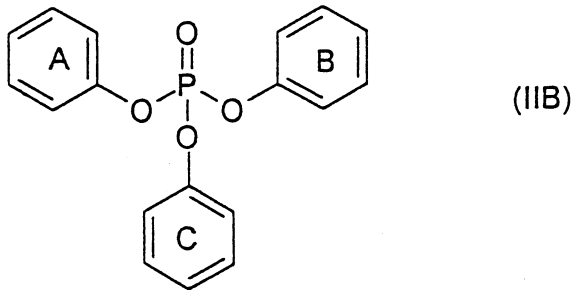
五、發明說明 (12)



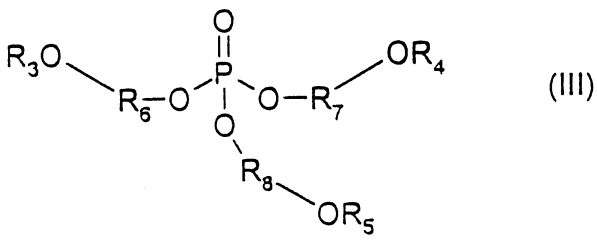
其中 R_{1a} 和 R_{1b} 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₅-C₁₂ 烷基，較佳者為 C₉-C₁₂ 烷基；
或根據式(IIA)和(IIB)之磷酸酯



其中 R₂ 為氫或未經取代或經烷基取代的 C₂-C₆ 烷基，且芳環 A 和 B 彼此獨立地可具有一或數個烷基取代基；



其中芳環 A、B 和 C 彼此獨立地可具有一或數個烷基取代基；或式(III)磷酸酯



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)

其中 R_3, R_4, R_5 ，彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C_1-C_5 烷基且 R_6, R_7 和 R_8 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C_1-C_5 烷撐。

在式(IA)內的代表性化合物為丙基苄基酞酸酯，丁基苄基酞酸酯(Santicizer 160, Solutia)，戊基苄基酞酸酯，己基苄基酞酸酯，庚基苄基酞酸酯(Santicizer 261, Solutia)，辛基苄基酞酸酯，壬基苄基酞酸酯，癸基苄基酞酸酯及彼等經 C_1-C_3 烷基取代的化合物。另一種方面上可取得之烷基苄基酞酸酯為 Santicizer 278,(Solutia)。在式(IB)範圍內的代表性化合物為酞酸二戊酯，酞酸二己酯，酞酸二庚酯，酞酸二辛酯，酞酸二壬酯，酞酸二癸酯和彼等經 C_1-C_3 烷基取代的化合物。另一種市面上可取得之烷基苄基酞酸酯為 Santicizer 278, Solutia。

在式(IIA)範圍內的代表性化合物為戊基二苯基磷酸酯，己基二苯基磷酸酯，庚基二苯基磷酸酯，辛基二苯基磷酸酯，壬基二苯基磷酸酯及彼等經 C_1-C_3 烷基取代的化合物，例如異癸基二苯基磷酸酯(Santicizer 148)和 2-乙基己基二苯基磷酸酯(Santicizer 41, Solutia)和 Santicizer 2148，(Solutia)。在式(IIB)範圍內的代表性化合物為磷酸三苯酯和磷酸三甲苯酚基酯。

在式(III)範圍內的代表性單體為三(甲氧基甲基)磷酸酯，三(乙氧基甲基)磷酸酯，三(丙氧基甲基)磷酸酯，三(丁氧基甲基)磷酸酯，三(戊氧基甲基)磷酸酯；三(2-甲氧基乙基)磷酸酯，三(2-乙氧基乙基)磷酸酯，三(2-

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(14)

丙氧基乙基)磷酸酯，三-(2-丁氧基乙基)磷酸酯，三(2-戊氧基乙基)磷酸酯；三(甲氧基丙基)磷酸酯，三(乙氧基丙基)磷酸酯，三(丙氧基丙基)磷酸酯，三(丁氧基丙基)磷酸酯，三(戊氧基丙基)磷酸酯；三(甲氧基丁基)磷酸酯，三(乙氧基丁基)磷酸酯，三(丙氧基丁基)磷酸酯，三(丁氧基丁基)磷酸酯，三(戊氧基丁基)磷酸酯；三(甲氧基戊基)磷酸酯，三(乙氧基戊基)磷酸酯，三(丙氧基戊基)磷酸酯，三(丁氧基戊基)及三(戊氧基戊基)磷酸酯。最佳者為異癸基二苯基磷酸酯。

本發明澆鑄組成物為異氰酸酯成分及／或異氰酸酯官能性預聚物摻合物，芳族胺硬化劑，所選增塑劑及視情況另加的聚醚-及／或聚酯-多元醇，及／或二異氰酸酯二聚物之混性合物。該混合物較佳者含有約 40-80 重量%的異氰酸酯官能性預聚物其經由用甲苯二異氰酸酯與至少一多元醇反應而形成具有在 4 至 15%之間的異氰酸酯含量；7-20 重量%的芳族多元胺；6-30 重量%的磷酸酯或酞酸酯增塑劑其具有在 25℃下低於 100mPa 之蒸氣壓，及視需要者，0-20 重量%的脲二酮二異氰酸酯(uretdione diisocyanate)(poly-HDI)。於一更佳具體實施例中，該異氰酸酯官能性預聚物摻合物具有低於 0.4%，最佳者低於 0.1%的游離甲苯二異氰酸酯含量。

有廣泛多種填料，染料和色素可用於上文所述配方中。適當的填料之例子為碳酸鈣，黏土，滑石，氧化鋅，二氧化鈦，和二氧化矽。填料的量通常是在 0 至 800 份每一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (15)

百重量份數的範圍內，視該調配物的預期應用而定。

技藝中已知的安定劑也可用來摻加到該組成物內。該等安定劑可為在成品的壽命中的用來對抗，例如，氧，臭氧和紫外射線。也可以摻加用來對抗在加工中的熱氧化性降解之安定劑。但於另一方面可能干擾胺基甲酸酯硬化程序之抗氧化劑和 UV 抑制劑則必須避免掉。較佳的抗氧化劑為立體阻酚化合物。如有機亞磷酸酯類安定劑也是有用者。較佳的 UV 抑制劑為苯并三唑化合物。

要將彼等預聚物硬化時，芳族二胺成分中的 NH_2 基故必須大約等於異氰酸酯成分及/或預聚物摻合物中的 -NCO 基數目。小幅變異係可容許者但一般而言必須使用化學計算當量的約 80 至 110%，較佳者約 85 至 100%。

本文所說明的可澆鑄組成物係經由將所選多元醇鏈增長劑與異氰酸酯成分及/或異氰酸酯官能性預聚物混合而製備成。該生成鏈增長產物可然後被立即使用或儲存在氮下直到要澆鑄時為止。所選用的芳族胺硬化劑可分開與增塑劑組合及貯存。在要澆鑄時，可將經鏈增長產物組合該芳族胺硬化劑和增塑劑再倒注在模子內使其硬化且於需要時，實施後-硬化(post-curing)。

澆鑄彈性體的應用包括，陶器製造和包封劑(encapsulants)，管件密封，運動場表面，黏合劑，落鏈工具，原型部件，鑄造核心箱(foundry core boxes)，圖樣板，撞擊工具，陶瓷工業用操作模型及經由澆鑄模製所得其它模製物件。所以，本發明更有關得自本文所述配方之模製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

物件。較佳者，該模製物件不含任何纖維強化材料，例如碳纖維，而仍然展現出超過約 45，更佳者超過約 50 之蕭耳 D 硬度(Shore D hardness)。

下面的實施例係用以闡述本發明，因此不意欲對本發明範圍給予限制。

實施例 1

將下列諸成分周壓和周溫下於一密閉容器內組合。將諸成分密切混合一足夠時間以製得均勻混合物，此時再測定其物理性質。

成分

ADIPRENE LF750D 76.86 克
異癸基二苯基磷酸酯 23.02 克
BYK A530 0.12 克(除氣助劑)
二甲基硫基甲苯二胺 17.00 克
在 25℃下該混合物的黏度為 3500-4000mPas
在 25℃下硬化七天後的性質為：

蕭耳 D 硬度(ISO 868) 50-53
抗張強度(ISO 527) 20-25 MPa
斷裂伸長率(ISO 527) 150-200%

實施例 2

將下面載明的諸成分以類似於實施例 1 中所述方法組合製成均質混合物

ADIPRENE LF750D 53.80 克
DESMODUR N3400 23.06 克

五、發明說明 (17)

異癸基二苯基磷酸酯 23.06 克

BYK A530 0.08 克(除氣助劑)

二甲基硫基甲苯二胺 24 克

在 25℃下該混合物的黏度為 1000mPas

在 25℃下硬化 7 天後的性質為：

蕭耳 D 硬度(ISO 868) 63-66

抗張強度(ISO 527) 25-30 MPa

斷裂伸長率(ISO 527) 150-200%

實施例 3

使用下列所載數種增塑劑於含有 76.86 克 Adiprene LF750D，0.1 克 BYK A530 和 17 克二甲基硫基甲苯二胺的混合物中。然後將該混合物導到一模子內並澆鑄成 400×75×100 毫米棒或 100 毫米直徑有 5 至 10 毫米厚度的圓盤。在周圍條件下硬化該混合物 16 小時。將所得經硬化的棒脫模並放置在一平坦表面上。在硬化棒於脫模後三天內其終端有向上捲曲時即顯示出變形現象。各種增塑劑的結果如下所示：

增塑劑	量(克)	蒸發率	25℃蒸氣壓(mmHg)	25℃蒸氣壓(mPa)	硬化樣品的變形
γ-丁內酯	15.37		0.3	40000	有
丁二醇乙酸酯	15.37		0.3	40000	有
二價酸酯	12.3		0.08	11000	有
丙烯碳酸酯	15.37		0.08	11000	有
酞酸二丁酯	23.06	44	0.0063	840	稍微
乙基己基二苯基磷酸酯	23.06	7.4	6×10 ⁻⁵	8	無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (18)

酞酸丁基苄酯	30.74	7.7	3×10^{-7}	4×10^{-2}	無
異癸基二苯基磷酸酯	23.06	2.8	3×10^{-8}	4×10^{-3}	無
三丁氧基乙基磷酸酯	23.06	6.2	$10^{-4} - 10^{-6}$	0.13-13	無

有關新穎聚胺基甲酸酯／尿素-形成組成物及使用彼之方法的本發明較佳具體實施例已在上文說明過。具有經由前文所呈教示之獲益之諳於此技者都可察覺修改處及其它具體實施例。所以，要了解的是本發明不受本文所揭示的特定實施例所限制，且修改和其他具體實施例都意欲包括在後附申請專利範圍的範疇之內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

熱固性聚胺基甲酸酯/尿素-形成組成物

本發明係有關聚胺基甲酸酯/尿素-形成澆鑄組成物，其可在 15 至 35℃間的溫度下用含下列成分之反應混合物予以澆鑄和硬化：(a)異氰酸酯成分或每分子具有至少兩個異氰酸酯基的異氰酸酯官能性預聚物，其含有聚四亞甲基二醇或已與聚四亞甲基二醇反應過；(b)芳族胺硬化劑；及(c)具有在 25℃下蒸氣壓低於 100mPa 之磷酸酯或酞酸酯。本發明更有關一種澆鑄聚胺基甲酸酯和一種將聚胺基甲酸酯/尿素-形成組成物予以硬化之方法。

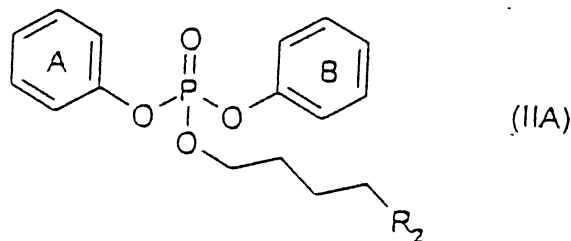
英文發明摘要（發明之名稱：Thermosetting polyurethane/urea-forming compositions

The present invention relates to poly urethane/urea-forming casting composition that can be cast and cured at temperatures between 15 and 35°C using a reaction mixture of (a) an isocyanate component or an isocyanate functional prepolymer having at least two isocyanate groups per molecule that contains or has been reacted with polytetramethylene glycol; (b) an aromatic amine curative; and (c) a phosphate ester or phthalate ester having a vapor pressure of less than 100 mPa at 25°C. The present invention further relates to a cast polyurethane and a process for curing a poly urethane/urea-forming composition.

六、申請專利範圍

1.一種聚胺基甲酸酯／尿素－形成澆鑄組成物，其可在 15 至 35℃ 之間的溫度下澆鑄和硬化，其包括含有下列成分的反應混合物：(a)異氰酸酯成分或每分子具有至少兩個異氰酸酯基的異氰酸酯官能性預聚物，其含有聚四亞甲基二醇（polytetramethylene glycol）或已與聚四亞甲基二醇反應過者；(b)芳族胺硬化劑；及(c)具有在 25℃ 下低於 100mPa 之蒸氣壓之磷酸酯，其中該磷酸酯為式(IIA)，或(III)所表示：

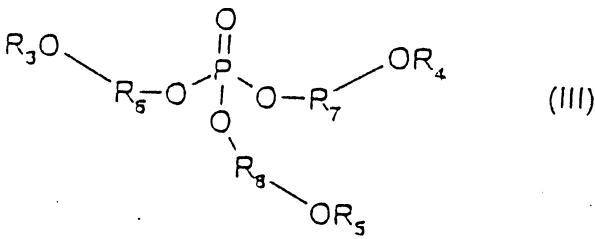
根據式(IIA)之磷酸酯



其中 R₂ 為氫或為未經取代或經烷基取代的 C₂-C₆ 烷基，且芳環 A 和 B 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基，其條件為該式(IIA)化合物不為辛基二苯基磷酸酯；

六、申請專利範圍

或式(III)磷酸酯



其中 R₃，R₄，R₅ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷基且 R₆，R₇ 和 R₈ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷撐。

2.如申請專利範圍第 1 項之澆鑄組成物，其中該成分 (a)為具有低於 0.4%的游離甲苯二異氰酸酯含量之低游離甲苯二異氰酸酯預聚物摻合物。

3.如申請專利範圍第 2 項之澆鑄組成物，其中該反應混合物包括一預聚物摻合物其為有機二異氰酸酯與聚四亞甲基二醇之反應混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項之澆鑄組成物，其中該芳族胺硬化劑係選自二乙基甲苯二胺，第三丁基甲苯二胺，二甲基硫基甲苯二胺，及 1,2-雙-(2-胺基苯基硫基)乙烷所組成之族群中。

5.如申請專利範圍第 4 項之澆鑄組成物，其中該芳族胺硬化劑為二甲基硫基甲苯二胺。

6.如申請專利範圍第 5 項之澆鑄組成物，其進一步包括具有至少 250 的數量平均分子量之聚醚-及/或聚酯多元醇。

7.如申請專利範圍第 1 項之澆鑄組成物，其中該成分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

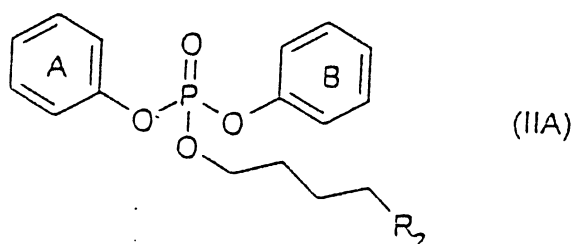
六、申請專利範圍

(c)為三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

8.如申請專利範圍第 5 項之澆鑄組成物，其中該成分 (c)為三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

9.一種聚胺基甲酸酯澆鑄物，其經由一種包括將下列諸成分反應之方法而得：(a)異氰酸酯成分或每分子具有至少兩個異氰酸酯基的異氰酸酯官能性預聚物，其含有聚四亞甲基二醇或已與聚四亞甲基二醇反應過者；(b)芳族胺硬化劑；及(c)具有在 25℃ 下低於 100mPa 之蒸氣壓之磷酸酯，其中該磷酸酯為式(IIA)或(III)所表示：

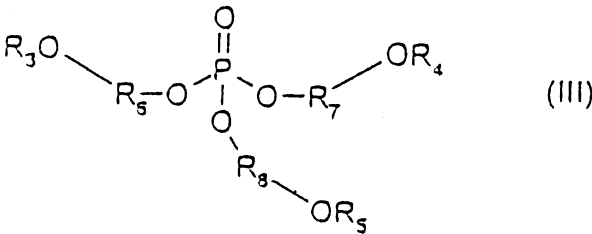
根據式(IIA)之磷酸酯



其中 R₂ 為氫或為未經取代或經烷基取代的 C₂-C₆ 烷基，且芳環 A 和 B 彼此獨立地為可具有一或數個烷基取代基，其條件為該式(IIA)化合物不為辛基二苯基磷酸酯；

六、申請專利範圍

或式(III)磷酸酯



其中 R₃，R₄，R₅ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷基且 R₆，R₇ 和 R₈ 彼此獨立地為未經取代或經烷基取代的 C₁-C₅ 烷撐。

10.如申請專利範圍第 9 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該成分(a)為具有低於 0.4%的游離甲苯二異氰酸酯含量之低游離甲苯二異氰酸酯預聚物摻合物。

11.如申請專利範圍第 10 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該成分(a)為自有機二異氰酸酯與聚四亞甲基二醇的反應混合物所得之預聚物摻合物。

12.如申請專利範圍第 9 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該芳族胺硬化劑為選自二乙基甲苯二胺，第三丁基甲苯二胺，二甲基硫基甲苯二胺，及 1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷所組成之族群中。

13.如申請專利範圍第 12 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該芳族胺硬化劑為二甲基硫基甲苯二胺。

14.如申請專利範圍第 13 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該方法進一步包括將一具有數量平均分子量至少為 250 的聚醚-及/或聚酯-多元醇與成分(a)，(b)和(c)組合。

15.如申請專利範圍第 9 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

六、申請專利範圍

中該成分(c)爲三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

16.如申請專利範圍第 13 項之聚胺基甲酸酯澆鑄物，其中該成分(c)爲三丁氧基乙基磷酸酯或異癸基二苯基磷酸酯。

17.一種將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之聚胺基甲酸酯/尿素組成物硬化之方法，其包括將該如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所定義之成分(a)，(b)及(c)在 15 至 35℃ 之間的溫度下接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線