

92年9月4日 修正
補充

申請日期	88.12.3
案 號	88/2/203
類 別	C07C 271/00

A4
C4

564245

第 088121203 號 ~~發明~~ ~~新~~ 專 利 說 明 書 修正頁
修正日期：92年9月
專利案

一、 發明 創作 名稱	中 文	含二異氰酸酯雙合物之衍生物、可架橋樹脂組成物及其製造方法
	英 文	URETEDIONE DERIVATIVE, CURABLE RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、 發明 創作 人	姓 名	1. 林浩然 2. 陳幹男 3. 林雲山 4. 賴建志
	國 籍	1. 2. 3. 4. 中華民國
	住 所	1. 宜蘭縣羅東鎮中山西路389號 2. 台北市光復北路48號3樓 3. 台北縣淡水鎮學府路32巷10號3樓 4. 嘉義市泰瑞一街64號6樓之2
三、申請人	姓 名 (名稱)	中國石油股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市信義區松仁路三號
	代 表 人 姓 名	郭進財

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：11/15/1999 案號：09/440,245 有 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

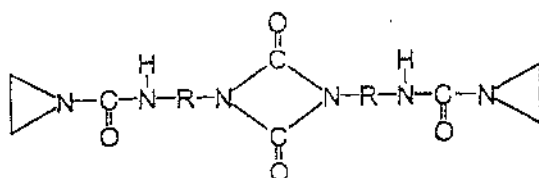
訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含二異氰酸酯雙合物之衍生物、可架橋樹脂組成物及其製造方法)

一種含二異氰酸酯雙合物(uretedione)之衍生物，該衍生物具有如下之化學式(I)：

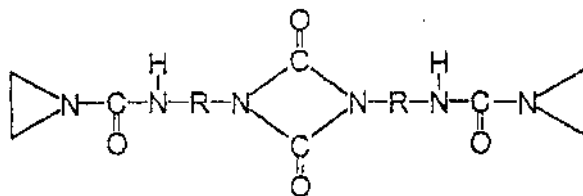


(I)

其中 R 代表一經取代或未經取代之 C₁-C₂₀ 的烴基。

英文發明摘要 (發明之名稱：URETEDIONE DERIVATIVE, CURABLE RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

A uretedione derivative having the following formula (I):



(I)

wherein R represents a unsubstituted or substituted C₁-C₂₀ hydrocarbyl group.

五、發明說明()

含二異氰酸酯雙合物之衍生物、可架橋樹脂組成物及其製造方法

發明背景

1. 發明領域

5 本發明係有關一種含二異氰酸酯雙合物(uretedione)之衍生物，特別是有關一種用於水性聚胺基甲酸酯(PU, polyurethane)之含二異氰酸酯雙合物(uretedione)之衍生物。

2. 習知技術

10 聚胺基甲酸酯為一種具有廣泛性質的聚合物。其多樣性質允許一些聚胺基甲酸酯具有如橡膠般的彈性及撓性，及一些具有如塑膠的機械強度及硬度。因此，聚胺基甲酸酯可以廣泛的用於製造一些產品如鞋底、合成皮、黏著劑、填縫劑、印刷油墨、泡沫、塗料、以及纖維改質劑。

15 溶劑型聚胺基甲酸酯的應用及其製造技術係已相當成熟的。然而，由於環境、經濟、衛生、以及工安上的問題，該溶劑型聚胺基甲酸酯係有逐漸被水性聚胺基甲酸酯取代的傾向，該水性聚胺基甲酸酯係具有環境友善以及可免除溶劑的使用。

20 雖然對於水性聚胺基甲酸酯有很大的需求，其物性及機械性質仍然不足以與溶劑型聚胺基甲酸酯者比較。目前在製造水性聚胺基甲酸酯中，對於強化其分子量及交聯密度的技術上仍有困難。雖然這些性質可以藉由後架橋反應(post-curing reaction)而被改善，然而其會造成水性聚胺基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

甲酸酯在應用上的限制。

市面上已有數種自行乳化水性(self-emulsifiable)聚胺基甲酸酯樹脂。依據其親水基的性質，該等水性聚胺基甲酸酯樹脂可以被分成非離子型、陽離子型、以及陰離子型

5 水性聚胺基甲酸酯。例如，在溶解於水中時，陰離子型水性聚胺基甲酸酯上的羧基(carboxyl groups)會提供表面電荷至聚胺基甲酸酯分子(粒子)的周圍，藉此使聚胺基甲酸酯分子(粒子)之間產生排斥作用，使得該聚胺基甲酸酯分子可均勻的分散於水相中。該性質容許該水性聚胺基甲酸

10 酯樹脂在與水混合時，形成一聚胺基甲酸酯乳液，而類似一具有乳化功能而可在水相中形成多數個微胞之表面活性劑。因為該羧基的親水性，使該聚胺基甲酸酯樹脂在水相中可以形成自行乳化或水可稀釋性。該等水性聚胺基甲酸酯樹脂具有一與聚合物表面活性劑者一共同的缺點，亦即

15 在乾燥成一薄膜時，該薄膜具有一高的吸水性。

如文獻上所揭露的，水性聚胺基甲酸酯的改善係一般藉由後架橋反應以增加聚胺基甲酸酯的分子量及交聯密度而被達成，且因而增廣其用途。傳統上，該後架橋反應係藉由混合“雙成份”在一起而被完成，亦即在要應用時，

20 將一含後架橋劑之液體加入另一含水性聚胺基甲酸酯樹脂的液體中。然而，因為該“雙成份”的比例以及攪拌的均勻度的變動，該“雙成份”的混合會造成該聚胺基甲酸酯樹脂產品品質的不穩定。該不穩定性的產生在一批式製程上會更嚴重，且會大幅地限制該水性聚胺基甲酸酯樹脂的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

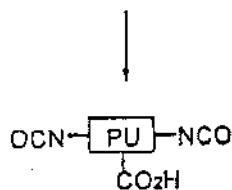
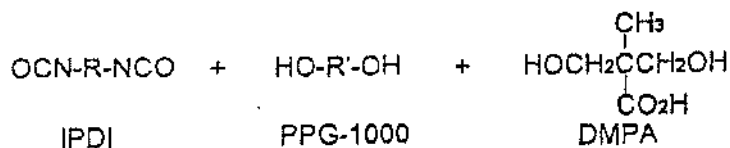
裝

訂

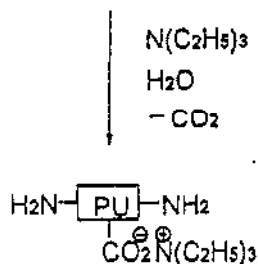
五、發明說明()

用途。

在製造陰離子型(羧基)聚胺基甲酸酯乳液的方法的例子中，在一經異氰酸酯終端化之聚胺基甲酸酯預聚物(isocyanate-terminated urethane prepolymer)中，水的加入，是形成該聚胺基甲酸酯乳液的一基本步驟。陰離子型羧基聚胺基甲酸酯乳液的形成可以以下列反應機制更詳細地被描述：



經異氰酸酯終端化之聚胺基甲酸酯預聚物



如上述之反應機制，經異氰酸酯終端化聚胺基甲酸酯預聚物係藉由在二甲基丙酸(DMPA, dimethylpropionic acid)的存在下，使異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI, isophorone diisocyanate)與一聚丙二醇(PPG, polypropylene glycol)起反應而被製備的。因此而形成的聚胺基甲酸酯預聚物上之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

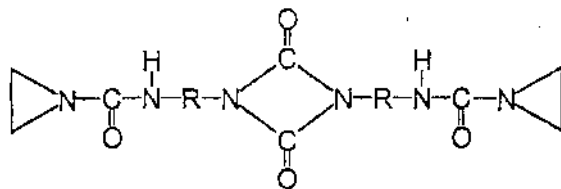
五、發明說明（ ）

該異氰酸酯終端基係藉由水而被水解成胺基。該聚胺基甲酸酯預聚物上之該胺基會與該聚胺基甲酸酯預聚物上之異氰酸酯基起反應形成脲基鍵結(urea bonding)而造成自形鏈延長反應，或沒有進一步反應而存在水相中。雖然水性聚胺基甲酸酯樹脂上的胺基及羧基可以穩定聚胺基甲酸酯乳液，但是其也因此而造成高的吸水性，而嚴重影響聚胺基甲酸酯乳液後續的製程，如染色。

發明概述

因此，本發明之目的即在提供一種含二異氰酸酯雙化合物之衍生物的架橋劑，該架橋劑可以克服上述之缺點。

據此，本發明的一個層面係在提供一種含二異氰酸酯雙化合物之衍生物，該衍生物具有如下之化學式(I)：



(I)

其中R代表一經取代或未經取代之 C_1-C_{20} 的烴基。

依據本發明之另一層面係在提供一種可架橋樹脂組成物，該組成物包含一種如化學式(I)之含二異氰酸酯雙化合物之衍生物；以及一種可以與該含二異氰酸酯雙化合物之衍生物反應的樹脂。

依據本發明之另一層面係在提供一種製造如化學式(I)之含二異氰酸酯雙化合物之衍生物的方法，該方法包含使一二異氰酸酯雙化合物與一次乙亞胺反應生成該含二異氰

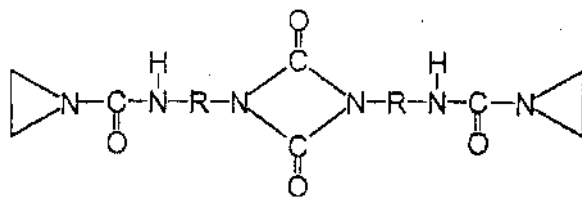
五、發明說明()

酸酯雙合物之衍生物。

詳細說明

上述水性聚胺基甲酸酯樹脂之不穩定性及高吸水性
可以藉由導入本發明之架橋劑至一經異氰酸酯終端化聚胺
5 基甲酸酯預聚物而被排除。

本發明之該架橋劑係包含一含二異氰酸酯雙合物之
衍生物，該衍生物係藉由一二異氰酸酯雙合物(uretedione)
與一次乙亞胺(aziridine)之加成反應以形成一含二異氰酸
酯雙合物基與次乙亞胺基之化合物而被製備，該化合物具
10 有下列之化學式：

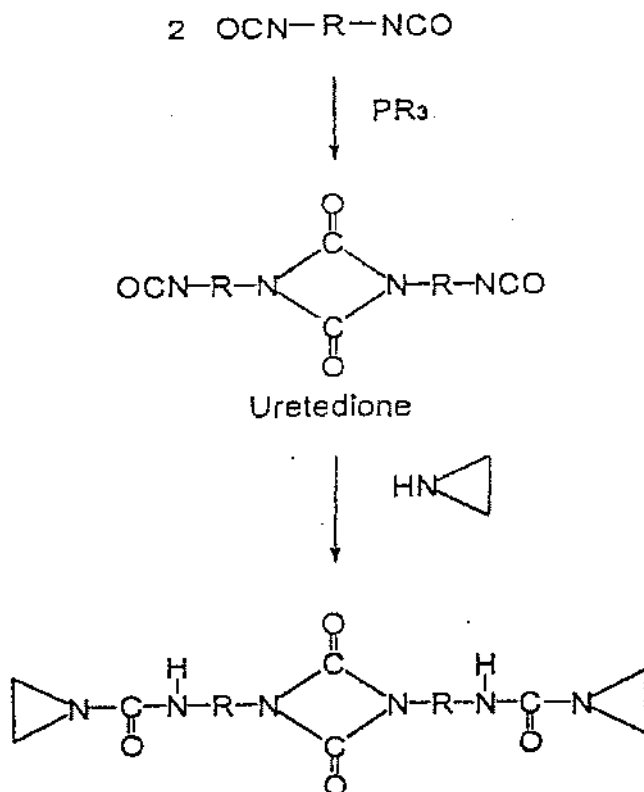


(I)

其中R代表一經取代或未經取代之 C_1-C_{20} 的烴基。上述加成
15 反應及製備二異氰酸酯雙合物的反應可以以下列的反應機
制而被描述：

20

五、發明說明()



二異氰酸酯雙合物可以在一特殊的催化劑的存在下經由脂肪族二異氰酸酯，如異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI, isophorone diisocyanate)、己二異氰酸酯(HDI, hexamethylene diisocyanate)、或經氫化亞甲基二苯基4,4'-二異氰酸酯(H₁₂MDI, hydrogenated methylene diphenyl 4,4'-diisocyanate)，的二聚作用(dimerization)而被製備，該催化劑如三乙基磷(triethylphosphines)。

帶有上述本發明的架橋劑之經異氰酸酯終端化聚胺基甲酸酯預聚物可以被轉換成一可自行架橋聚胺基甲酸酯預聚物，在與水混合時，其可以形成一“單成份”可自行架橋聚胺基甲酸酯乳液。本文之該“單成份”用語係僅為與上述該“雙成份”作一區隔，其可以瞭解，亦即本發明

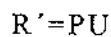
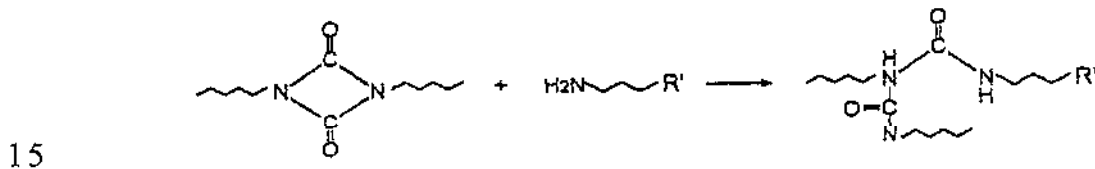
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

之該聚胺基甲酸酯乳液係可自行架橋，藉此而可以免除使用另外一含有後架橋劑之液體。本發明之架橋劑的功能在下列中做更詳細的說明。

在形成一聚胺基甲酸酯乳液之前，該經異氰酸酯終端
 5 化聚胺基甲酸酯預聚物係與化學式(I)之含二異氰酸酯雙
 化合物之衍生物簡單地混合一起，而沒有與後者發生反應。
 在與水進一步混合而形成聚胺基甲酸酯乳液時，該經異
 10 酸酯終端化聚胺基甲酸酯預聚物上的異氰酸酯終端基係先
 被水解成胺基，之後該等胺基立即與被包含在上述混合物
 中之該含二異氰酸酯雙化合物之衍生物上之二異氰酸酯雙
 化合物起加成反應而形成脬基鍵結，且藉此而造成交聯反應。
 該交聯反應係經由該二異氰酸酯雙化合物之開環而被完成，
 其可以以下列反應機制而被描述：

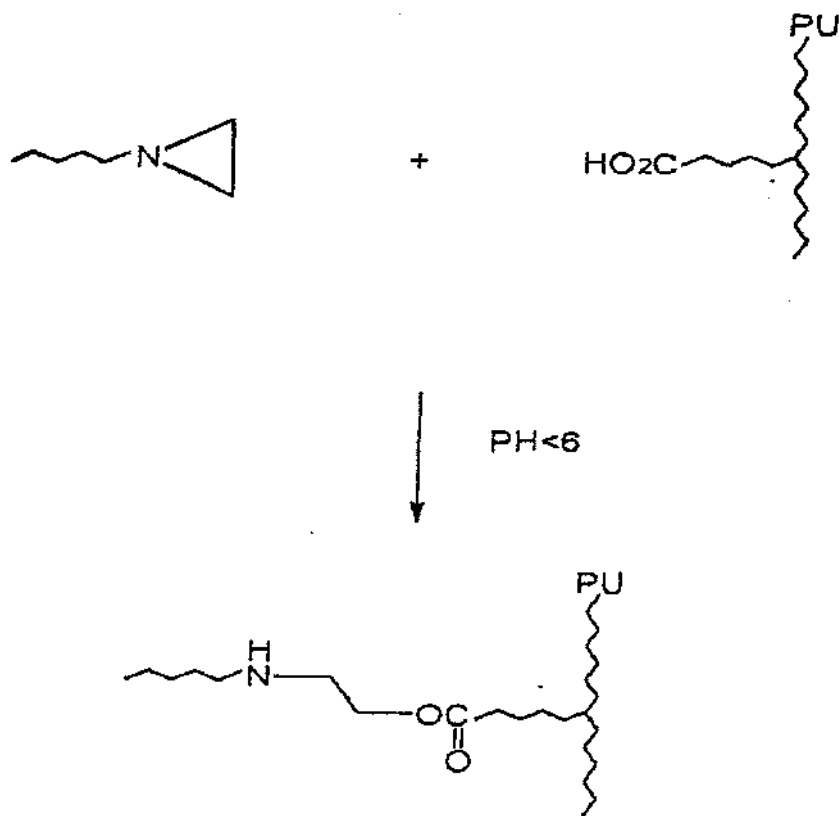


在該二異氰酸酯雙化合物被開環之後，原本含在該混合
 20 物中之該含二異氰酸酯雙化合物之衍生物成為在該聚胺基甲
 酸酯乳液中之該經交聯聚胺基甲酸酯的一部份，藉此而將
 該次乙亞胺基導入該經交聯聚胺基甲酸酯內。依據本發明

五、發明說明 ()

之聚胺基甲酸酯乳液一般具有一大於8的pH值。在該條件下，所被導入的該次乙亞胺基係在該聚胺基甲酸酯乳液中處於一穩定的狀態。當該聚胺基甲酸酯乳液經一乾燥處理時，該乳液的pH值會降低。當該pH值降低至低於6時，該

5 經交聯聚胺基甲酸酯上的羧基會開始與所被導入的該次乙亞胺基起反應，藉此造成另一種經由該次乙亞胺基之開環而產生的交聯反應。該交聯反應可以以下列反應機制而被說明：



10

本發明將在下列實施例中作更詳細地說明，而該等實施例並非做為限制本發明之範圍。

11

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

實施例1

在一圓底燒杯內加入20 g的異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)與0.5wt%(總重百分比)的三乙基磷。在85°C至90°C溫度範圍的水浴下使異佛爾酮二異氰酸酯起二聚作用而形成二異氰酸酯雙合物。當異氰酸酯數(isocyanate number)達到一為原先異氰酸酯數一半的化學計量(stoichiometric number)時，該反應即被終止。5 g的次乙亞胺係被滴入該圓底燒瓶內，且與上述形成的二異氰酸酯雙合物反應而形成本發明之架橋劑。上述反應係在一50°C之溫度下反應約2小時而被完成。當該異氰酸酯數降至約零(亦即在紅外光譜測量上之發生在 2261cm^{-1} 吸峰(異氰酸酯基)消失)時，反應即終止。該因此形成之架橋劑在紅外光譜測量上具有兩個新的吸峰分別發生在 1540 與 1668cm^{-1} ，其分別代表該架橋劑上之該二異氰酸酯雙合物基與該次乙亞胺基。

15 實施例2

異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、二甲基丙酸(DMPA)、以及聚丙二醇(PPG-1000)被用來做為製備經異氰酸酯終端化聚胺基甲酸酯預聚物之起始物。IPDI: PPG-1000: DMPA的比為4:2:1。反應於90°C至100°C範圍之溫度，在約4小時下被完成。當異氰酸酯數達到反應物中原先異氰酸酯數的3.5%時，反應即被完成。之後該因此得到的聚胺基甲酸酯預聚物被冷卻至室溫。取100 g的該預聚物與3.7 g從實施例1中獲得之架橋劑混合一起。所形成的該混合物以三乙基氮(triethylamine)被中和，之後以丙酮稀釋以獲得一可以操

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

作的黏度(例如1000 cps)。之後該經稀釋的混合物被加入水以形成水性聚胺基甲酸酯乳液。該聚胺基甲酸酯乳液係被乾燥而形成一薄膜。上述形成之聚胺基甲酸酯薄膜係具有在100%伸張率時， $2.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的伸拉強度，在200%伸張率時， $3.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 的伸拉強度，在500%伸張率時， $7.9\text{kg}/\text{cm}^2$ 的伸拉強度。在與上述相同的伸張率下，未經交聯的水性聚胺基甲酸酯薄膜，其伸拉強度分別為0.5、1.0、以及1.9 kg/cm^2 。本實施例中所形成之該聚胺基甲酸酯薄膜係具有一約94.7%的膠含量(gel content)與一377.5%的乙醇吸醇量(ethanol-swollen)。未經交聯的水性聚胺基甲酸酯薄膜係溶劑可溶解的，如溶於四氫呋喃(THF, tetrahydrofuran)以及乙醇。

實施例3

除了以 H_{12}MDI 取代IPDI之外，本實施例之一架橋劑係依照實施例1相同的程序而被製備。一含上述所形成之架橋劑之聚胺基甲酸酯薄膜係依照實施例2相同之程序而被形成。該因此形成之聚胺基甲酸酯薄膜具有在100%伸張率時， $4.3\text{kg}/\text{cm}^2$ 的伸拉強度，在200%伸張率時， $7.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的伸拉強度。本實施例所形成之聚胺基甲酸酯薄膜亦具有約97.5%的膠含量與一220%的乙醇吸醇量。

本發明不受上述實施例的限制，該等實施例僅係舉例說明之用，且其在下列申請專利範圍所界定之範圍內可以有多種不同的變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

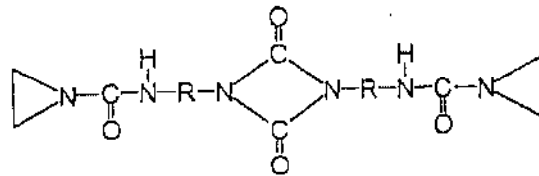
訂

六、申請專利範圍

第088121203號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：92年9月

1. 一種含二異氰酸酯雙合物(uretedione)之衍生物，該衍生物具有如下之化學式(I)：



(I)

- 其中 R 代表一經取代或未經取代之 C_1-C_{20} 的烴基，以及其中該衍生物係藉由一個二異氰酸酯雙合物與一個次乙亞胺(aziridine)之反應而被製得。
2. 如申請專利範圍第 1 項之衍生物，其中該二異氰酸酯雙合物係藉由二異氰酸酯(diisocyanate)之二聚作用(dimerization)而被製得。
3. 如申請專利範圍第 2 項之衍生物，其中該二異氰酸酯係擇自於由異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI, isophorone diisocyanate)、己二異氰酸酯(HDI, hexamethylene diisocyanate)以及經氫化的亞甲基二苯基 4,4'-二異氰酸酯(H_{12} MDI, hydrogenated methylene diphenyl 4,4'-diisocyanate)所組成的群組。
4. 一種可架橋樹脂組成物，該組成物包含一種如申請專利範圍第 1 項之含二異氰酸酯雙合物之衍生物；以及一種可以與該含二異氰酸酯雙合物之衍生物反應的樹脂。
5. 如申請專利範圍第 4 項之組成物，其中該樹脂含有胺基及

六、申請專利範圍

羧基基團。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該樹脂為一個具有異氰酸酯終端基之經異氰酸酯終端化的聚胺基甲酸酯預聚物(isocyanate-terminated urethane prepolymer)。
7. 如申請專利範圍第 6 項之組成物，其更進一步包含水，其中該水會與該樹脂的異氰酸酯基團反應而形成胺基。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中該含二異氰酸酯雙合物之衍生物的二異氰酸酯雙合物基團在 pH 值大於 8 時，會與該樹脂之胺基反應而形成脲基鍵結(urea bonding)。
9. 如申請專利範圍第 8 項之組成物，其中該聚胺基甲酸酯預聚物含有羧基，且該羧基在 pH 值小於 6 時會與該含二異氰酸酯雙合物之衍生物的次乙亞胺基起反應。
10. 一種製造具有如申請專利範圍第 1 項之化學式(I)之含二異氰酸酯雙合物之衍生物的方法，該方法包含使一個二異氰酸酯雙合物與一個次乙亞胺反應而生成該含二異氰酸酯雙合物之衍生物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該二異氰酸酯雙合物係藉由二異氰酸酯之二聚作用而被製得。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該二異氰酸酯係擇自於由異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、己二異氰酸酯(HDI)以及經氫化亞甲基二苯基 4,4'-二異氰酸酯(H₁₂MDI)所組成的群組。