

發明專利說明書 200400210

(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：92105738

※申請日期：92.3.17

※IPC 分類：C08G 48/48

壹、發明名稱：(中文/英文)

低排放物之錫觸媒 / Low Emission Tin Catalysts

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

坎普頓股份有限公司 / Crompton GmbH

代表人：(中文/英文)

1. 巫利希·哈特格 / 1.Hartge, Ulrich

2. 海因希—尤根·沃爾特 / 2.Wolter, Heinz-Jürgen

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 59192 貝格卡門，恩斯特—雪靈—街 14 號

Ernst-Schering-Strasse 14, 59192 Bergkamen, Germany.

國籍：(中文/英文)

德國 / German

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

歐立佛·舒馬赫 / Schumacher, Oliver

住居所地址：(中文/英文)

德國 59368 維尼希，聖約翰尼斯 52 號

St. Johannes 52, 59368 Werne, Germany.

國籍：(中文/英文)

德國 / German

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. 歐洲 EPC；2002.06.21；02013830.1
- 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】

本發明關於使用簡單的錫觸媒來製造聚胺甲酸酯泡沫體，其具有明顯減少的排放量。更特別地，本發明關於使用二烷基錫二羧酸酯 R_2SnX_2 ，其係衍生自羧酸，具有特別低的排放率，但是能提供高的活性來催化異氰酸酯與多元醇的反應，且係與典型的聚胺甲酸酯調配物之成分高度相容的。

【先前技術】

眾所周知錫觸媒係為非常有效的觸媒，用於製造聚胺甲酸酯、聚矽氧及聚酯。

聚胺甲酸酯基本上係藉由異氰酸酯與多元醇的反應而製得。常用的異氰酸酯係為芳族或脂族二-或多異氰酸酯，常用的多元醇係聚醚多元醇或聚酯多元醇。衍生自脂族異氰酸酯的聚胺甲酸酯一般的優點為光安定性優於衍生自芳族異氰酸酯的聚胺甲酸酯。脂族異氰酸酯通常比芳族異氰酸酯較少反應性，而因此特別強的觸媒；典型地使用有機錫觸媒，單獨或與其它觸媒組合。

聚合物，尤其聚胺甲酸酯，在現代的汽車車身內部之製造中係愈來愈增重要的。例如，美國專利第 5656677 號教導使用衍生自脂族異氰酸酯的聚胺甲酸酯泡沫體來製造光安定的汽車車身內部。

與汽車車身內部之塑膠的使用有關聯的一般問題為在

高溫時揮發性有機化合物的排放；該揮發性有機化合物可能在車窗上形成凝結膜，減少目視透明度，而因此造成所謂的”結霧效應”。可藉由在界定的條件下所形成的凝結物量，或藉由此在玻璃片的凝結物所造成的透明度損失，來判斷塑膠材料的排放(“結霧”)性。

現代的塑膠材料係為不同的基本材料和添加劑之調配物，它們可分開地或組合地促成結霧。已經進行過幾種努力，藉由將基本材料和添加劑最佳化，以便減少來自塑膠材料的結霧。在聚胺甲酸酯的製造中，例如藉由導入純化的聚酯多元醇(具有減少的揮發性環狀酯含量)，及藉由消除揮發性抗氧化性添加劑(例如見 Bayer 的 EP 1153951；BASF 的 DE 19611670；G. Baatz, S. Franyutti, Paper 9, UTECH' 94 Conference,. 1994, The Hague)，已經有主要的成就。

面對愈來愈嚴格的規定及消費者要求，必須更進一步地減少排放量。在消除上述主要促進者後，更進一步的改良必須針對於至目前為止被忽視的較少添加劑。在該些添加劑中，特別是胺甲酸酯觸媒會促進結霧。

胺甲酸酯反應之常用的觸媒係三級胺、亞錫化合物、二烷基錫化合物及其它金屬的化合物。上述化合物類型由於本身的揮發性(例如胺)或由於形成揮發性產物或降解產物，而可能會促進結霧。已有報導企圖減少該觸媒的結霧性；使用與異氰酸酯具有反應性的觸媒可能導致該些觸媒堅牢地固定在聚合物基質中，而因此減少結霧。例如，在

EP0799821(及本文所引述的文獻)中有給予異氰酸酯反應性胺的例子。例如，在 EP0417605 中有給予異氰酸酯反應性二烷基錫觸媒的例子。該異氰酸酯反應性觸媒的一般缺點為其減少的催化活性。而且，與異氰酸酯的反應以及併入聚合物基質內會改變聚合物性質。

可用的聚胺甲酸酯觸媒必須對於胺甲酸酯反應有高活性，且相對於不宜的副反應而言必須對於胺甲酸酯反應有充分高的選擇性。再者，其應儲存安定的、易溶且相容於多元醇及/或異氰酸酯，且最好在周圍溫度下為液體。

眾所周知二烷基錫在聚胺甲酸酯反應中有強催化力，且常常是達成所需要的材料性質之不可或缺的。特別有用的是二烷基錫二羧酸酯。在二烷基錫二羧酸酯聚胺甲酸酯觸媒中，二甲基錫二羧酸酯係最強的。

最常用的羧酸酯型二烷基錫二羧酸酯觸媒係醋酸酯、2-乙基己酸酯、新癸酸酯及月桂酸酯。所有含這些羧酸酯型的二烷基錫二羧酸酯係為促進結霧，不僅由於它們本身的揮發性，而且特別是由於它們之降解產物的揮發性，最重要的為對應的羧酸。

可合理地預料衍生自具有比月桂酸較長烷基鏈的羧酸之二烷基錫二羧酸酯將能促進結霧的減少。

當簡單地更增加二烷基錫羧酸酯之羧酸酯烷基鏈的長度(例如至飽和 C_{13} - C_{17})時，一個明顯缺點為催化活性的減低。尤更重要的缺點為較高的熔點(例如二甲基錫二肉豆蔻酸酯約 70°C ，二甲基二棕櫚酸酯約 80°C)，在聚胺甲酸酯

調配物之典型主成分(例如多元醇及/或異氰酸酯)中的有限溶解度，及與該主成分之有限的相容性。

某些具有 13 個或更多碳原子及在羧酸酯烷基鏈的至少一個烯系雙鍵的二烷基錫二羧酸酯在周圍溫度係為液體。例子為二甲基錫和二丁基錫的油酸酯、蓖麻油酸酯、亞油酸酯及亞麻仁油酸酯。

例如，已經提及二甲基錫二油酸酯為 PVC 的熱安定劑。聚胺甲酸酯觸媒沒有被言及。再者，GB1250498 教導使用「鹼式二甲基錫油酸酯」當作矽氧橡膠的硬化觸媒。該「鹼式二甲基錫油酸酯」係被說是「Harada 錯合物」 $R_2SnA_2 \cdot R_2SnO$ ；根據目前技術狀態，其應稱為 1,1',3,3'-四甲基-1,3-油醯基氧絡-1,3,2-亞錫氧烷。

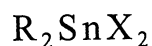
例如，二丁基錫二油酸酯已經被描述成當作 PVC 的熱安定劑，當作砷酸根離子的溶劑萃取劑，當作酯化觸媒，當作聚矽氧之硬化用的觸媒，及當作電沈積塗佈用的觸媒。一個出版物(R.V. Russo, J. Cell. Plast. 12, (1976), 203)報導二丁基錫二油酸酯當作聚胺甲酸酯泡沫體觸媒的比較試驗，但是該文章教導說二丁基錫二油酸酯是特別差的觸媒。排放率沒有被言及。

例如，已經報導使用二辛基錫二蓖麻油酸酯當作聚胺甲酸酯的凝膠化觸媒，具有減少的毒性(Caschem 的美國專利第 4332927 號)。排放率沒有被言及。

【發明內容】

發明概述

本發明係針對於以下通式的低排放有機錫化合物



其中 R 係 C_1-C_8 烴基，較佳為甲基及丁基，特佳為甲基。
X 係具有 14-20 個碳原子和至少一個烯系雙鍵的羧酸酯基，視需要可經取代；較佳為油酸酯、蓖麻油酸酯、亞油酸酯及亞麻仁油酸酯；特佳為油酸酯。

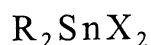
在已知可用有機錫化合物當作觸媒的所有應用領域中，可使用該些化合物當作低排放觸媒。該領域包括(但非用以限制)酯化及交酯化反應的催化、RTV II 聚矽氧的縮合硬化、陽離子電泳的電沈積塗層之硬化、嵌段異氰酸酯的去嵌段以及特別是異氰酸酯與多元醇的反應所合成的聚胺甲酸酯之硬化。優點特別是低排放率，但是對於異氰酸酯與多元醇的反應之催化有高活性，及與聚胺甲酸酯調配物的典型成分有高的相容性。

本發明更針對於使用該有機錫化合物當作觸媒以用於製造低排放聚胺甲酸酯，尤其用於汽車車身內部。特佳為使用該觸媒於製造衍生自脂族異氰酸酯的聚胺甲酸酯。本發明的觸媒可被單獨使用或與其它觸媒組合使用。

【實施方式】

較佳具體態樣的說明

本發明係針對於以下通式的低排放有機錫化合物



其中 R 係 C_1-C_8 烴基。典型上，R 係脂族、飽和、未分枝的且未經進一步取代的烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基。

較佳的烷基係甲基、丁基及辛基。特佳為甲基。

X 係衍生自以下類型的羧酸之羧酸酯基



其中 R' 係具有一或多個烯系雙鍵的 $C_{13}-C_{19}$ 烴基。典型地， R' 係脂族且未分枝的烯基；其可更經取代，例如經一或多個羥基所取代。烯基可以順式或反式出現，或以兩種形式的混合物出現。

較佳的羧酸酯基係油酸酯、蓖麻油酸酯、亞油酸酯及亞麻仁油酸酯。特佳為油酸酯。

可由市場上可取得的原料，使用二烷基錫二羧酸酯的標準合成方法，來合成該低排放二烷基錫二羧酸酯；例如藉由二烷基錫氧化物與羧酸的反應，或藉由二烷基錫二氯化物與鹼金屬羧酸鹽的反應，或藉由二烷基錫二氯化物與羧酸及鹼的反應等等。

該低排放二烷基錫二羧酸酯在室溫係為液體，或在室溫稍微以上的低溫係為熔體。它們可良好地溶解在廣用於製造聚胺甲酸酯的聚醚多元醇及/或聚酯多元醇中及可與其良好混合。數種該低排放二烷基錫二羧酸酯係可溶於廣用於製造聚胺甲酸酯的脂族及/或芳族異氰酸酯中。當溶解時，它們與該多元醇及異氰酸酯具有優良的相容性，且當儲存於周圍溫度時不會由溶液沈澱出。當溶解在異氰酸酯中

時，它們不會促進異三聚氰酸酯(異氰酸酯的三聚物)的形成，後者為數種其它有機錫觸媒之常見的副反應。

該低排放二烷基錫二羧酸酯具有非常低的揮發性，而且當被水解、醇解、酸解或相關反應所降解時，由其所形成的降解產物亦僅具有非常低的揮發性。

該低排放二烷基錫二羧酸酯具有高的但是至少足夠的催化活性以催化異氰酸酯與醇的反應，而形成胺甲酸酯。

本發明更針對於使用該低排放二烷基錫二羧酸酯當作觸媒以用於製造低排放聚胺甲酸酯或聚矽氧。

使用該低排放二烷基錫二羧酸酯所製造的該低排放聚胺甲酸酯或聚矽氧可以任何通常適用於聚胺甲酸酯或聚矽氧的形式出現，為泡沫體(剛性、撓性、高彈性、整體、微孔)、RIM、RRIM、彈性體、塗料等。

使用該低排放二烷基錫二羧酸酯觸媒，則可製得任何類型的低排放聚胺甲酸酯或聚矽氧：泡沫體(剛性、撓性、高彈性、整體、微孔...)、RIM、RRIM、彈性體、塗料等。

較佳的低排放聚胺甲酸酯係聚胺甲酸酯泡沫體。

亦較佳的低排放聚胺甲酸酯係衍生自脂族異氰酸酯的光安定性聚胺甲酸酯。

在低排放聚胺甲酸酯的製造中，可單獨使用本發明的低排放二烷基錫二羧酸酯觸媒或與其它觸媒組合使用。特別地，在胺甲酸酯反應的催化中，可使用二烷基錫化合物與三級胺的眾所容知之協同作用來增進本發明二烷基錫二

羧酸酯觸媒的催化力。而且，在水發泡式泡沫體的製造中，可使用三級胺觸媒來加速及導引異氰酸酯與水的反應。可與本發明觸媒一起使用的其它常見觸媒之例子係亞錫、Ti、Pb、Hg、Bi、Fe、Ni 的金屬化合物。

在聚胺甲酸酯的製造中，可在與多元醇成分或與異氰酸酯成分反應之前，加入本發明的二烷基錫二羧酸酯觸媒，或可使它與其它添加劑混合以形成一種母料摻合物，或可將它直接加到反應混合物中。

聚胺甲酸酯之製造中所常用的異氰酸酯係熟悉技藝者所周知的。例子包括 TDI(甲苯二異氰酸酯，典型地為對位異構物與鄰位異構物的混合物)、MDI(4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯)、聚合的 MDI、IPDI(異佛爾酮二異氰酸酯)、HDI(六亞甲基二異氰酸酯)。可使用這些異氰酸酯本身，或可以嵌段形式使用；當以嵌段形式使用時，必須在加工之前不久或期間將異氰酸酯的嵌段劑裂解。

聚胺甲酸酯之製造中所常用的多元醇亦為熟悉技藝者所周知的。最重要的類型為聚酯多元醇及聚醚多元醇，它們基本上分別以聚酯鏈和聚醚鏈作末端，且視需要可更經異氰酸酯反應性羥基所取代。例如，最常用的聚醚多元醇係衍生自環氧乙烷及/或環氧丙烷。

聚胺甲酸酯可含有熟悉技藝者所知的其它添加劑(如發泡劑、泡沫安定劑、鏈延長劑、阻燃劑、填充劑、顏料等)。

本發明更針對於使用該低排放聚胺甲酸酯於汽車車身

內部。

由以下的實施例將更明瞭本發明的優點和重要特徵。

實施例

詞彙：

多元醇 1 係分子量 3500 的聚酯多元醇(OH 值約 38)，可得自 Elastogran，為 Lupranol 3032。

多元醇 2 係分子量 4700 的聚酯多元醇(OH 值約 36)，可得自 Shell 化學，為 Caradol ET 36-17。

多元醇 3 係分子量 6000 的聚酯多元醇(OH 值約 28)，可得自 DOW 化學，為 Voranol CP 6001。

多元醇 4 係分子量 6000 的聚酯多元醇(OH 值約 32-35)，可得自 DOW 化學，為 Voranol CP 1421。

異氰酸酯 1 係甲苯二異氰酸酯(TDI，80%對位與 20 鄰位之混合物)。

異氰酸酯 2 係異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)。

異氰酸酯 3 係 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI 2447)

。

泡沫安定劑 1 係聚矽氧，可得自 Crompton 公司，為 Niaux RS-171。

胺輔觸媒 1 係二乙醇胺(DEOA)。

胺輔觸媒 2 係雙(二甲基胺基乙基)醚和二丙二醇的摻合物，可得自 Crompton 公司，為 Niaux A-1。

實施例 1

1a) 由二甲基錫二氯化物來製備二甲基錫二油酸酯

於設有機械攪拌器、溫度計、滴液漏斗及 pH 玻璃電極的 3 頸玻璃燒瓶內，置入 44 克二甲基錫二氯化物(0.2 莫耳)及 44 克水。將此混合物攪拌直到二甲基錫二氯化物完全溶解為止。添加 113 克油酸(0.4 莫耳)及將混合物加熱到 60°C。

將 NaOH 水溶液(35.5 重量%)置入滴液漏斗內。於攪拌中，徐徐將 NaOH 水溶液加到反應混合物內。當 pH 達到約 6 時，停止 NaOH 的加入。

將混合物加熱到約 80°C，然後停止攪拌器及讓相沈降。相被分離，及丟棄下部(水)相。有機相於約 80°C / 1 毫巴的旋轉蒸發器中被乾燥，隨後更用 Na₂SO₄ 來乾燥。最後，添加 1% Celite(一種過濾助劑)及將產物過濾。

產率：136.6 克二甲基錫二油酸酯(理論的 96%)。產物為澄清黃色液體，且含有 15.8% Sn(理論 16.7%)及 0.0% Cl(理論 0.0%)。

1b) 由二甲基錫氧化物來製備二甲基錫二油酸酯

於設有機械攪拌器、溫度計及真空連接器的 3 頸玻璃燒瓶內，置入 57.7 克二甲基錫氧化物(0.35 莫耳)及 197.6 克油酸(0.7 莫耳)。於攪拌中，將混合物加熱到 40°C，及施予 10 毫巴的真空。於 1 小時期間內，讓溫度徐徐上升至 70°C，隨後保持另一小時。然後施予 1 毫巴的真空，及再攪拌反應混合物 1 小時。

破除真空，讓反應混合物冷卻到室溫。最後，添加 1% Celite(一種過濾助劑)及將產物過濾。

產率：245.8 克二甲基錫二油酸酯(理論的 98.7%)。產物含有 16.5%Sn(理論 16.7%)。

其為澄清黃色液體，具有 100mPa*s 的黏度。其與多元醇 1、2 及 3 可互溶的。其係易溶於異氰酸酯 1、2 及 3 中。

製備產物在異氰酸酯 2 中的 1%溶液(以重量計)及在 25℃攪拌。在 3 星期後，溶液仍澄清的，沒有形成任何固體物質，且溶液的紅外光譜沒有顯示異氰酸酯的羰基帶域。

1c-g) 其它二烷基錫二羧酸酯的製備

依照實施例 1b 中所述的程序，合成以下物質(見表 1)：

表 1				
實驗	二烷基錫氧化物	羧酸	產物	產率 (理論的%)
1c	二丁基錫氧化物	油酸	二丁基錫油酸酯	97.6
1d	二辛基錫氧化物	油酸	二辛基錫油酸酯	97.2
1e	二甲基錫氧化物	蓖麻油酸	二甲基錫蓖麻油酸酯	96.3
1f	二甲基錫氧化物	亞油酸	二甲基錫亞油酸酯	96.9
1g	二甲基錫氧化物	亞麻仁油酸	二甲基錫亞麻仁油酸酯	98.1

實施例 2

觸媒活性試驗

基於芳族異氰酸酯(TDI)的彈性體之黏度測量

將 80 克多元醇 1 置於室溫中乾的 100 毫升寬頸玻璃瓶內。添加 0.0002 莫耳的各有機錫觸媒。將混合物攪拌 2 分鐘以溶解觸媒。

添加 0.036 莫耳異氰酸酯 1，及再將混合物攪拌 2 分鐘。然後將瓶子置於布魯克菲爾德(Brookfield)旋轉黏

度計下。粗混合物具有 $\ll 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的布魯克菲爾德黏度。記錄樣品溫度和黏度，直到混合物變成太黏而不能測量時 ($> 25 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)。在各實驗中，將異氰酸酯加到多元醇的時間視為反應開始的時間 ($t=0$ 分鐘)。結果摘述於表 2 中。

表 2

實施例 觸媒	2a 二 甲 基 錫 二 油 酸 酯	2b 二 丁 基 錫 二 月 桂 酸 酯 (比 較)	2c 二 甲 基 錫 二 新 癸 酸 酯 (比 較)	2d 沒 有 觸 媒
時間 (分鐘)	黏 度 (mPa*s)	黏 度 (mPa*s)	黏 度 (mPa*s)	黏 度 (mPa*s)
0				
2				
4	800	600	1100	600
6	1000	800	1300	600
8	1300	1000	1900	600
10	1800	1400	2900	600
12	2400	1800	4700	600
14	3200	2200	7800	600
16	4100	2900	14000	600
18	5300	3600	> 25000	600
20	7200	4400		600
22	9200	5500		600
24	12100	6800		600
26	16100	8400		600
28	21700	10300		600
30	> 25000	13100		600

實施例 3

觸媒活性試驗

基於芳族異氰酸酯(TDI)的彈性體之黏度測量

重複實施例 2，但不同的是在室溫混合所有的成分後，將玻璃瓶浸在油加熱浴中。油浴以幾乎固定的速率由室溫加熱到 100°C，然後保持在此溫度(加熱到 100°C 典型花費約 20 分鐘)。在各實驗中，將異氰酸酯加到多元醇的時間視為反應開始的時間($t=0$ 分鐘)。結果摘述於表 3 中。

表 3

實施例 觸媒	3a 二甲基錫二油酸酯		3b 二丁基錫二月桂酸酯 (比較)		3c 二甲基錫二新癸酸酯 (比較)		3d 沒有觸媒	
	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)
時間 (分鐘)								
0								
2								
4	800	38	900	37	1200	34	600	34
6	900	48	1000	46	1300	40	500	42
8	900	58	1000	54	1500	48	500	51
10	1000	65	1000	63	1900	59	400	59
12	1300	72	1400	73	3200	71	200	67
14	2400	80	3100	83	6800	83	<200	77
16	5000	90	6600	87	> 25000	91	<200	84
18	> 25000	95	> 25000	91			<200	92
20							<200	95

實施例 4

黏度法觸媒活性試驗

基於脂族異氰酸酯(IPDI)的彈性體

將 75 克多元醇 2 置於室溫中乾的 100 毫升寬頸玻璃瓶內。

在乾的玻璃燒瓶內，藉由攪拌以混合 0.00016 莫耳的各有機錫觸媒及 5.6 克異氰酸酯 2。

於室溫將異氰酸酯/觸媒混合物加到多元醇中，及將混合物再攪拌 2 分鐘。將玻璃瓶浸在油加熱浴中，置於布魯克菲爾德旋轉黏度計下。油浴以幾乎固定的速率由室溫加熱到 100°C，然後保持在此溫度(加熱到 100°C 典型花費約 20 分鐘)。粗混合物具有 $<<1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的布魯克菲爾德黏度。記錄樣品溫度和黏度，直到混合物變成太黏而不能測量時 ($>25\text{Pa}\cdot\text{s}$)。在各實驗中，將異氰酸酯加到多元醇的時間視為反應開始的時間 ($t=0$ 分鐘)。結果摘述於表 4 中。

表 4

實施例 觸媒	4a 二甲基錫二油酸酯		4b 二丁基錫二油酸酯		4c 二丁基錫二月桂酸酯 (比較)		4d 二甲基錫二新癸酸酯 (比較)		3e 沒有觸媒	
	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)	黏度 (mPa*s)	溫度 (°C)
0										
1										
2										
3	600	34	900	35	700	33	500	38	400	36
4	500	39	800	40	500	38	700	43	< 200	39
5	400	41	600	43	700	43	600	48	< 200	42
6	400	47	200	49	700	50	500	54	< 200	47
7	700	55	700	57	700	58	800	61	< 200	53
8	900	64	1100	66	600	67	1100	69	< 200	60
9	1300	72	1100	72	1200	74	1800	76	< 200	66
10	2100	78	1800	78	1800	80	3400	81	< 200	71
11	4300	83	4200	83	2600	84	8400	85	< 200	76
12	9700	87	7900	87	5200	87	>25000	88	< 200	80
13	>25000	89	>25000	90	11900	90			< 200	83
14					>25000	92			< 200	86
15									< 200	88

實施例 5

聚胺甲酸酯泡沫體的製備

來自聚醚多元醇和芳族異氰酸酯 (MDI) 的水發泡式泡沫體

混合 100 克多元醇 3 及 2 克多元醇 4，及置入紙杯內。

由 3.6 克水、0.5 克泡沫安定劑 1、0.6 克胺輔觸媒 1 及 0.15 克胺輔觸媒 2 製得母料摻合物。將摻合物加到多元醇中及混合。

將 0.5 克各有機錫觸媒加到混合物中，及將混合物攪拌 2 分鐘。

快速地將 61.8 克異氰酸酯 3(指數 100)加到混合物中。將混合物攪拌 10 秒鐘，然後倒入紙箱內。

聚胺甲酸酯泡沫體形成及膨脹。記錄泡沫體的乳白 (cream)時間及起發 (rise)時間。

結果摘述於表 5 中。

表 5

實施例 觸媒	5a 二甲基錫二油酸 酯	5b 二丁基錫二月桂 酸酯 (比較)	5c 二甲基錫二新癸 酸酯 (比較)
乳白時間(秒)	10	10	8
起發時間(秒)	54	44	45

實施例 6

藉由重量分析法來測定觸媒的結霧

秤量乾燥、清潔的圓鋁箔片(直徑 103mm，厚度 0.03mm)。將 5 克各液態有機錫觸媒和 0.5 克水置於乾

且清潔的玻璃燒杯(內直徑 80mm，外直徑 90mm)上。

將矽氧橡膠環固定在燒杯頸部，將鋁箔置於其頂上，然後蓋上玻璃片(110×110×3mm)。將燒杯吊入恒溫的甘油加熱浴中，以使得玻璃片在甘油液面上 60mm。將鋁冷卻塊(連接於另一恒溫器)置於玻璃片上。歷 16 小時，維持 100℃ 的甘油浴溫度及 21℃ 的冷卻塊溫度。隨後，將鋁箔置於傾析器內，及保持在該處於室溫中在砂石上歷 1 小時。

然後再度對鋁箔秤重，記錄重量差異(單位 mg)以當作結霧凝結物的毫克數。

結果摘述於表 6 中。

表 6

實施例 觸媒	6a 二甲基錫二油酸 酯	6b 二丁基錫二月桂 酸酯 (比較)	6c 二甲基錫二新癸 酸酯 (比較)
結霧凝結物(mg)	21.5	194.2	234.4

實施例 7

藉由重量分析法來測定聚胺甲酸酯泡沫體的結霧

基於聚醚多元醇和芳族異氰酸酯(MDI)的泡沫體

將實施例 5 所製備的泡沫體樣品切成圓盤(各 80mm 直徑及 10 克重量)。重複實施例 6，不同的是代替 0.5 克各液態有機錫觸媒和 0.5 克水，現在將泡沫體圓盤置於玻璃燒杯底部上。

結果摘述於表 7 中。

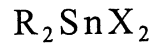
表 7

實施例 泡沫體樣品	7a 用二甲基錫二油 酸酯所製備的泡 沫體	7b 用二丁基錫二月 桂酸酯所製備的 泡沫體 (比較)	7c 用二甲基錫二新 癸酸酯所製備的 泡沫體 (比較)
結霧凝結物(mg)	1.15	1.51	3.45

鑒於可作出許多變化和修飾例而不脫離本發明所強調的原則，故應參考所附的申請專利範圍以了解本發明所要保護的範圍。

伍、中文發明摘要：

具有低排放之塑膠物品，係可由包含使用金屬觸媒的聚合反應、縮合反應及/或交聯反應而獲得，其中該金屬觸媒具有低排放率且係一種以下通式的有機錫化合物



其中 R 係 C_1 - C_8 羥基，X 係具有 14-20 個碳原子和至少一個烯系雙鍵的羧酸酯基。再者，本發明關於使用有機錫化合物於製造具有該有機錫化合物之低排放率的塑膠物品。

陸、英文發明摘要：

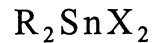
Plastic articles with low emission obtainable by polymerization, condensation, and/or cross-linking reaction including the use of metal catalysts wherein said metal catalyst has a low emissivity and is an organotin compound of the general formula



wherein R is a C_1 - C_8 -hydrocarbyl, X is a carboxylate group with 14-20 carbon atoms having at least one olefinic double bond. Moreover, the invention relates to the use of an organotin compound in the manufacture of plastic articles with low emissivity of said organotin compound.

拾、申請專利範圍：

1.一種具有低排放之塑膠物品，係可由包含使用金屬觸媒的聚合反應、縮合反應及/或交聯反應而獲得，其中該金屬觸媒具有低排放率且係一種以下通式的有機錫化合物



其中 R 係 C_1-C_8 烴基，X 係具有 14-20 個碳原子和至少一個烯系雙鍵的羧酸酯基，前提為：

a)該塑膠物品不是由含二甲基錫二油酸酯或二丁基錫二油酸酯當作熱安定劑的聚氯乙烯所製成，

b)該有機錫化合物不是二丁基錫二油酸酯且該塑膠物品不是聚胺甲酸酯泡沫體，

c)該有機錫化合物不是二丁基錫二蓖麻油酸酯及該塑膠物品不是聚胺甲酸酯。

d)該有機錫化合物不是二丁基錫二油酸酯且該塑膠物品不是聚酯或經硬化的聚矽氧。

2.如申請專利範圍第 1 項之塑膠物品，其中該有機錫化合物 R 係脂族、飽和烷基。

3.如申請專利範圍第 2 項之塑膠物品，其中在該有機錫化合物中至少一個烷基係甲基、丁基或辛基。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塑膠物品，其中該有機錫化合物 X 係衍生自以下類型的羧酸之羧酸酯基



其中 R'係具有一或多個烯系雙鍵的 $C_{13}-C_{19}$ 烴基。

5.如申請專利範圍第 4 項之塑膠物品，其中該烯系雙鍵係孤立的雙鍵。

6.如申請專利範圍第 4 項之塑膠物品，其中 R'係脂族、經取代或未經取代的烯基。

7.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塑膠物品，其中在該有機錫化合物中，該烴基及/或羧基係線型基。

8.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塑膠物品，其中在該有機錫化合物中，羧酸酯基係選自於：油酸酯、蓖麻油酸酯、亞油酸酯及亞麻仁油酸酯。

9.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塑膠物品，其中該有機錫化合物在室溫(20-25℃)係液體。

10.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塑膠物品，其中該塑膠物品係由聚胺甲酸酯或聚矽氧製得。

11.如申請專利範圍第 10 項之塑膠物品，其中該塑膠物品係一種經發泡的物品。

12.如申請專利範圍第 11 項之塑膠物品，其中聚胺甲酸酯泡沫體係衍生自脂族異氰酸酯。

13.一種以如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之有機錫化合物在製造具有該有機錫化合物之低排放率的塑膠物品之用途。

14.如申請專利範圍第 13 項之用途，其中該塑膠物品係一種經發泡的物品。

15.如申請專利範圍第 13 或 14 項中任一項之用途，其中該塑膠物品係由聚胺甲酸酯或聚矽氧製得。

16.如申請專利範圍第 13 至 15 項中任一項之用途，其中該有機錫化合物係二辛錫二羧酸酯。

17.如申請專利範圍第 16 項之用途，其中羧酸酯基係選自於：油酸酯、蓖麻油酸酯、亞油酸酯及亞麻仁油酸酯。

18.如申請專利範圍第 17 項之用途，其中有機錫化合物係二辛基二油酸酯。

拾壹、圖式：

無

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）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：

