



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I695020 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105112422 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08G18/09 (2006.01) C08G18/22 (2006.01)
C08G18/02 (2006.01) C08G18/73 (2006.01)
C08G18/75 (2006.01) C08G18/78 (2006.01)
C08G18/79 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/21 歐洲專利局 15164518.1

(71)申請人：德商科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)
德國

(72)發明人：馬堤納 馬修斯 MATNER, MATHIAS (DE)；阿契丹 德克 ACHTEN, DIRK
(DE)；萊斯 漢斯 喬瑟夫 LAAS, HANS-JOSEF (DE)；哈奇 海柯 HOCKE,
HEIKO (DE)；瑪格 戴特 MAGER, DIETER (DE)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：
US 3211703

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱
於絕熱條件下所製造以聚異氰尿酸酯聚合物為主之固體

(57)摘要

本發明關於一種製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，其包含下述步驟：(a)提供一聚異氰尿酸酯組成物 A)其含有寡聚性聚異氰尿酸酯及低的單體性聚異氰尿酸酯，在此在該聚異氰尿酸酯組成物 A)中異氰尿酸酯結構含量為至少 50mol%，以來自存在於該聚異氰尿酸酯組成物 A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成組群之寡聚性結構的總和為基準；(b)催化性三聚合該聚異氰尿酸酯組成物 A)，在此(i)該催化性三聚合反應係於至少 80°C 的環境溫度下進行；(ii)該催化性三聚合反應係在小於 2 小時內進行至少高至一轉換程度在其只最多 20%的原本存在於該聚異氰尿酸酯組成物 A)中的異氰尿酸酯基團是存在的；(iii)在準-絕熱(quasi-adiabatic)條件之下發生催化性三聚合反應其特徵在於在至少一個交界處(juncture)的材料溫度係比環境溫度高至少 10°C。本發明進一步關於一種由聚異氰尿酸酯塑膠製成之固體，其可藉本發明方法獲得。

The invention relates to a process for producing solids made from polyisocyanurate plastics, comprising the following steps: (a) providing a polyisocyanate composition A) which contains oligomeric polyisocyanates and is low in monomeric polyisocyanates , where the isocyanurate structure content in the polyisocyanate composition A) is at least 50 mol%, based on the sum total of the oligomeric structures from the group consisting of uretdione, isocyanurate, allophanate, biuret, iminooxadiazinedione and oxadiazinetriene structure that are present in the polyisocyanate composition A); (b) catalytically trimerizing the polyisocyanate composition A), where (i) the catalytic trimerization is conducted at ambient temperatures of at least 80°C ; (ii) the catalytic trimerization is conducted within less than 2 hours at least up to a conversion

level at which only at most 20% of the isocyanate groups originally present in the polyisocyanate composition A) are present; (iii) the catalytic trimerization takes place under quasi-adiabatic conditions which are characterized in that the material temperature at at least one juncture is at least 10°C above ambient temperatures. The invention further relates to solids made from polyisocyanurate plastic, obtainable by the process of the invention.

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

於絕熱條件下所製造以聚異氰尿酸酯聚合物為主之固體

SOLIDS BASED ON POLYISOCYANURATE POLYMERS

PRODUCED UNDER ADIABATIC CONDITIONS

【中文】

本發明關於一種製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，其包含下述步驟：(a)提供一聚異氰酸酯組成物A)其含有寡聚性聚異氰酸酯及低的單體性聚異氰酸酯，在此在該聚異氰酸酯組成物A)中異氰尿酸酯結構含量為至少50 mol%，以來自存在於該聚異氰酸酯組成物A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成組群之寡聚性結構的總和為基準；(b)催化性三聚合該聚異氰酸酯組成物A)，在此(i)該催化性三聚合反應係於至少80°C的環境溫度下進行；(ii)該催化性三聚合反應係在小於2小時內進行至少高至一轉換程度在其只最多20%的原本存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團是存在的；(iii)在準-絕熱(quasi-adiabatic)條件之下發生催化性三聚合反應其特徵在於在至少一個交界處(juncture)的材料溫度係比環境溫度高至少10°C。本發明進一步關於一種由聚異氰尿酸酯塑膠製成之固體，其可藉本發明方法獲得。

【英文】

The invention relates to a process for producing solids made from polyisocyanurate plastics, comprising the following steps: (a) providing a polyisocyanate composition A) which contains oligomeric polyisocyanates and is low in monomeric polyisocyanates, where the isocyanurate structure content in the polyisocyanate composition A) is at least 50 mol%, based on the sum total of the oligomeric structures from the group consisting of uretdione, isocyanurate, allophanate, biuret, iminooxadiazinedione and oxadiazinetriene structure that are present in the polyisocyanate composition A); (b) catalytically trimerizing the polyisocyanate composition A), where (i) the catalytic trimerization is conducted at ambient temperatures of at least 80°C; (ii) the catalytic trimerization is conducted within less than 2 hours at least up to a conversion level at which only at most 20% of the isocyanate groups originally present in the polyisocyanate composition A) are present; (iii) the catalytic trimerization takes place under quasi-adiabatic conditions which are characterized in that the material temperature at at least one juncture is at least 10°C above ambient temperatures. The invention further relates to solids made from polyisocyanurate plastic, obtainable by the process of the invention.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

於絕熱條件下所製造以聚異氰尿酸酯聚合物為主之固體

SOLIDS BASED ON POLYISOCYANURATE POLYMERS

PRODUCED UNDER ADIABATIC CONDITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，及關於一種由可自其獲得的聚異氰尿酸酯塑膠製成之固體。

【先前技術】

【0002】 具有聚異氰尿酸酯結構之聚合物對於它們的高熱的及火焰穩定性係已知的。以芳香族二苯基甲烷4,4'-二異氰酸酯(MDI)、還有聚醚多醇與聚環氧化物為基底的含有聚異氰尿酸酯的發泡體係被廣泛使用尤其是作為高性能絕緣材料，例如因為它們有很低的導熱性。見C. E. Schildknecht及I. Skeist, *Polymerization Processes*, pp. 665-667, Wiley, New York (1977)。然而，用於製造此類發泡體之方法具有多階段且是耗時的。對摻和有多醇或聚環氧化物的需求，是因為在它們自己起始材料中形成的聚異氰尿酸酯類的不相容性限制了其在高溫應用上的用途。更且，含有MDI聚異氰尿酸酯的發泡體，如通常由芳香族聚胺甲酸酯已知的，僅具有一低的光穩定性及具有嚴重黃化的傾向。

【0003】 因此已不乏嘗試合成以脂族耐光性異氰酸酯為基底的聚異氰尿酸酯塑膠。

【0004】 例如，*European Polymer Journal*, vol. 16, 147-148 (1980)敘述於40°C下單體性1,6-二異氰酸酯基己烷(HDI)的催化性三聚合反應以得到一不含異氰酸酯基團之清澈透明的聚異氰尿酸酯塑膠。對於這目的，然而，要求很高催化劑濃度的二甲氧二丁基錫作為三聚合催化劑，且這些在產品的熱穩定性與顏色穩定性上具有嚴重的負面影響。*European Polymer Journal*, Vol. 16, 831-833 (1980)敘述於140°C溫度下使用6重量%的氧化三丁基錫作為催化劑之單體性HDI之完全三聚合反應以得到一聚異氰尿酸酯。

【0005】 論文Theo Flipsen: “用於光纖及放大器應用之以稠密交聯的

聚合物為基底的新穎材料之設計、合成及性質(*Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymer for polymer optical fiber and amplifier applications*)”, *Rijksuniversiteit Groningen*, 2000敘述利用釹/冠醚錯合物作為催化劑之單體性HDI之三聚合反應。所獲得的聚異氰尿酸酯，據說具有良好光學、熱及機械性質，在論文內文中研究它對於光學應用的適用性，尤其是作為聚合性光纖。對於清澈非黃化的聚異氰尿酸酯，Flipsen給予該先決條件之詳細說明。於此明確提及在反應起始時應該避免雜質、水、二聚物、高催化劑濃度及高溫。棘手的副反應為與欲得到脲化合物的水之反應，及欲得到具起泡形成作用的碳二醯亞胺化合物的脲二酮的副反應。根據Flipsen，只在具可溶性釹-冠醚催化劑的理想條件下及於60°C或室溫下初步反應及於至高140°C溫度下的進一步反應，在歷經大於24小時的長時間獲得的具有玻璃轉移溫度(T_g)為140°C的高透明性聚異氰尿酸酯。所述方法的缺點在於它是一問題性產業規模實現的具複雜反應機制之多階段方法。

【0006】 *Eur. Polym. J.* Vol. 18, pp. 549- 553, 1982，敘述一種製造發泡體之方法，其中三聚合反應係在2%氧化三丁基錫存在下於140°C下100 g的HDI進行歷經2小時隨著蒸發性冷卻高至約50%的轉換率及之後冷卻至60°C。在添加2.5%的環烷酸鈷(cobalt naphthenate) 共催化劑於DMSO的8%溶液及添加8 g的Freon(發泡劑)之後，該反應於60°C下開始，利用之中反應放熱以在幾分鐘內提高混合物溫度高至200°C。該混合物隨後保持於40°C的恆定溫度過夜。如此獲得的轉換率在90%區間內變化。如此獲得的發泡體沒有任何進一步檢查可萃取的成份。所述製造聚異氰尿酸酯發泡體之方法無法大規模產業上實現。在50%轉換率時預期的高HDI殘留單體含量及以高至200°C的最終溫度下共-催化的混合物之很快速開始反應，其組合有140°C的單體性HDI的閃點(flashpoint)，導致混合物無法在依塊狀(slabstock)或帶狀發泡體的基本發泡體製造方法中安全地被加工。

【0007】 聚異氰尿酸酯的製備敘述於先前技術中主要由類似脂族及芳香族本質的液態單體性二異氰酸酯(e.g.二異氰酸硬脂基酯、二異氰酸十二烷基酯、二異氰酸癸基酯、二異氰酸壬基酯、二異氰酸辛基酯、HDI、BDI、PDI、IPDI、H12MDI、TDI、MDI、NDI、NBDI)進行。由單體性二異氰酸

酯反應進行的欲得到聚異氰尿酸酯類的三聚合反應反應之放熱性係如此之高(-75 kJ/mol的NCO)，特別是在具有高的異氰酸酯含量的單體性二異氰酸酯(e.g. BDI, PDI, HDI, TIN)之情況下，在產業規模上基本上不會受影響及在絕熱條件下當在強烈放熱聚合方法中基本上發生在固體之內，不僅僅是在嚴格溫度控制之下少量的物質內。

【0008】 狀態的絕熱變化是熱力學程序其中系統係由一狀態轉換至另一狀態而在它的環境中沒有交換熱能。「絕熱條件」於此據了解意指在放熱反應釋放至環境的反應熱之完全發散是不可能的。因此，基本上在固體中無法達到均一條件，及特別是在固體內發生「絕熱」條件，在快速反應之情況下，會導致在放熱反應情況下溫度之局部顯著提高。當目標是製造功能上均一產品時，這些局部熱點係極度限制。

【0009】 其他問題是芳香族單體性二異氰酸酯及許多芳基芳香族或脂環族單體性二異氰酸酯只能低轉換率被均-及共-三聚合。經常需要添加塑化或共-溶解共-反應物。否則，在高殘留異氰酸酯含量下反應停止且基本上獲得混濁及變色的產品。從而缺點是使用塑化及共-溶解共-反應物，因為它們導致更少的化學上及熱性惰性結構堆積(structural buildup)元素諸如脲甲酸酯、脲、胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及噁唑烷酮、聚酯、聚醚，及於高溫下導致脲二酮與隨後碳二醯亞胺化反應及二氧化碳去除反應，及非對稱的異氰尿酸酯。實質上或專有地具有異氰尿酸酯結構作為結構堆積元素之聚異氰尿酸酯製造因而不可能。

【0010】 在具有高轉換程度的聚異氰尿酸酯類製法中溫度控制係有重大意義因為，由於高異氰酸酯含量的單體性起始材料，在絕熱條件下如在固體中基本上有三聚合反應，及由於放熱反應，會出現超過300°C的溫度，即，高於140°C的單體性HDI的閃點及255°C的單體性HDI的沸點，及甚至高至454°C的HDI 的自然溫度。因此，高溫會導致產物的直接分解及甚至導致單體性二異氰酸酯的原位蒸發與自燃。

【0011】 除了產生自單體性二異氰酸酯類或釋出的分解產物之職業衛生缺失外，於相對高溫下氣泡形成作用是非常棘手的。形成氣泡，例如，因為產生自脲二酮形成作用的副反應及隨後碳二醯亞胺化反應與消除二氧化碳。由單體性二異氰酸酯進行製造的固體因此基本上具有氣泡及因而不

能符合有關於密度、電絕緣特性及機械性質之要求。

【0012】 因此，迄今由聚異氰尿酸酯發現的唯一實際應用基本上已在漆料化學中作為交聯劑，其製備涵蓋於低轉換率時停止該三聚合反應及移除過量未反應的單體性二異氰酸酯。因此，在以單體性異氰尿酸酯為基底的交聯劑之製造中，從脂族及混合的脂族與芳香族單體性二異氰酸酯進行，DE 31 00 263；GB 952 931，GB 966 338；US 3211703，US 3330828考慮到進行該反應或以稀釋或利用很精確溫度控制只達到低轉換值。於此刻意沒有任何交聯的聚異氰尿酸酯塑膠之形成，而只有低黏度的寡聚性、可溶性產物。

【0013】 上述方法常見於低溫下起始三聚合反應。高的三聚合反應溫度，特別是在三聚合反應起始時，只能困難地由單體性二異氰酸酯進行控制，且導致以脲二酮及碳二醯亞胺的形式的大量副反應，及因而氣泡形成的原因係二氧化碳消除的結果及所得的產物變色。唯一例外是在高濃度的極緩慢-作用催化劑(例如氧化三丁基錫)存在下三聚合反應。於高於100°C的溫度下如此進行基本上多階段初步反應以得到約50%的低異氰酸酯轉換率係太耗成本且不便由聚異氰尿酸酯塑膠製造固體及因此在產業規模上沒有任何利益。

【0014】 WO 2015/166983揭示異氰尿酸酯聚合物於封裝LEDs之用途。藉而本發明方法只在盡可能短到15分鐘的固化時間之後產生具良好光學品質之聚異氰尿酸酯塑膠，在WO 2015/166983所述方法需要至少小時的固化時間。

【0015】 US專利6,133,397只揭示藉三聚合寡聚性聚異氰酸酯製成的塗層(coatings)。未揭示固體物體之製造。所述方法亦常見的是它們不適用於在有效率產業方法中獲得聚異氰尿酸酯塑膠，特別是在絕熱條件下如在強烈放熱反應中基本上發生在固體之內，尤其是彼等實質上沒有以變色、不均勻性及(例如)不希望的氣泡之形式的棘手缺陷。藉由先前技術已知的方法，也不可能以這方式於升高溫度下開放反應容器中實行聚合反應而沒有單體性二異氰酸酯明顯釋放到環境內的風險。

【0016】 相比之下，就職業衛生而論，產業上有效方法在高轉換速率及高方法安全性上值得重視。

【0017】 藉本發明解決的問題，因此研發了製造具高轉換程度的聚異氰尿酸酯之有效產業方法，其對於由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體特性有優異風化及化學穩定性，還有高熱穩定性及良好機械性質。理想地，這些固體應沒有諸如氣泡、條紋及變色之缺陷。

【發明內容】

【0018】 這目的係按照本發明由在申請專利範圍第1項所特定的製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，及由可藉申請專利範圍第11項所特定的方法獲得的聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體來達成。

【0019】 令人驚訝地，已發現在漆料化學中已知作為交聯劑原料的高官能度液態寡聚性聚異氰尿酸酯即使在絕熱條件下可快速且有效率地被聚合，以得到具有高轉換程度且優異化學穩定性、還有高熱穩定性且良好機械性質之聚異氰尿酸酯。當使用適合的寡聚性聚異氰尿酸酯時，即使在一絕熱溫度機制下，導致氣泡、不均勻性及變色的副反應實質上同樣被抑制。本發明方法允許在絕熱條件下製造由聚異氰尿酸酯製成的固體而沒有所用的材料分解或其在高於它們的閃點下加熱。

【0020】 相比於由先前技術已知的以單體性二異氰酸酯為基底的聚異氰尿酸酯之製造，本發明方法可以大大地減少了揮發性異氰酸酯對環境污染，甚至在開放容器中、或在表面上及甚至於高的三聚合反應溫度下反應之情況下。此事實上係由存在於該反應混合物中明顯少量(若有的話)的單體性二異氰酸酯所造成的。本發明方法，即使在凝膠點(gel point)，提供具有更低濃度的含有可萃取異氰酸酯的組成之均一產物。該凝膠點據了解意指交界處於其在反應混合物中的交聯密度至此是優異的，該反應混合物的黏度突然升高及該反應混合物凝膠化，即，不再顯著地變形或流動。因為一足以凝膠化作用的交聯密度，在先前技術中所述的方法只在更高的異氰酸酯轉換率高於50%很多時到達凝膠點，由具有異氰酸酯官能度小於或等於二，即，每分子小於或等於二個異氰酸酯基團之單體性二異氰酸酯進行，只在較高的異氰酸酯轉換率統計上達到。相比之下，使用具有異氰酸酯官能度大於二(即，每分子超過二個異氰酸酯基團)之寡聚性聚異氰尿酸酯，在更早階段統計上產生高交聯密度，如此使該反應混合物的凝膠化作用在較低轉換率時及因此更早被達成。再者，在先前技術中所述方法，即使正好

在已經過了凝膠點之後，仍包括含有可萃取的異氰酸酯的組成。

【0021】 不同於在先前技術中所述方法，在本發明方法中三聚合反應還可於80°C以上的高溫下進行。以低於2小時的相對短的反應時間，可以藉本發明方法獲得無氣泡且透明的具有低變色性的產物。

【0022】 特別有利地，可以在高於所期望產物的玻璃轉移點之溫度下進行三聚合反應。

【圖式簡單說明】

【0023】 無

【實施方式】

【0024】 藉本發明方法，可以獲得由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體其在物理性上，例如就玻璃轉移溫度而論，係不同於在先前技術中所述的以單體性二異氰酸酯為基底的產物。不意欲受技術理論的束縛，在本質上及所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠的交聯密度上大致上是以構造差異性為基礎，其歸因於該寡聚性聚異氰酸酯的使用及該特定反應機制。

【0025】 本發明之有利組態被特定於附屬項及在下文被單獨闡明，如本發明之一般概念。

【0026】 本發明因而提供一種製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，其包含下述步驟：

- a) 提供一聚異氰酸酯組成物A)其含有寡聚性聚異氰酸酯及低的單體性聚異氰酸酯，在此在該聚異氰酸酯組成物A)中異氰尿酸酯結構含量為至少50 mol%，以選自存在於該聚異氰酸酯組成物A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成群組的寡聚性結構的總和為基準；
- b) 催化性三聚合該聚異氰酸酯組成物A)，在此
 - (i) 於至少80°C的環境溫度下進行催化性三聚合反應；
 - (ii) 在短於2小時內進行催化性三聚合反應達到一轉換程度於其只最多20%的原本存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在；
 - (iii) 在準-絕熱條件下發生催化性三聚合反應其特徵在於在至少一個交界處的材料溫度係高於環境溫度至少10°C。

【0027】 本發明進一步提供由可藉該方法獲得的聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體。

【0028】 以令人驚訝觀察為基礎，下文詳細說明本發明係以由新穎聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體可於超過80°C的環境溫度下以小於2小時的短反應時間藉低-單體寡聚性異氰酸酯組成物A)之催化性三聚合反應而獲得的，這些具有許多有利性質及尤其是無氣泡且透明的及展現低顏色數值。

【0029】 使用低-單體寡聚性聚異氰酸酯組成物而非單體性二異氰酸酯作為製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之起始材料另外具有優點是，由於該寡聚性反應物之相對低的異氰酸酯含量，在固化期間更少的反應熱必須被散發，其尤其是能夠使以小於2小時的短反應時間及超過80°C的高溫下快速三聚合反應。更且，使用含有寡聚性聚異氰酸酯作為三聚合反應的寡聚性反應物之低-單體聚異氰酸酯組成物用於還在可獲得的聚異氰尿酸酯塑膠中產生一新穎交聯結構，其與由先前技術已知的材料結構上區分它。

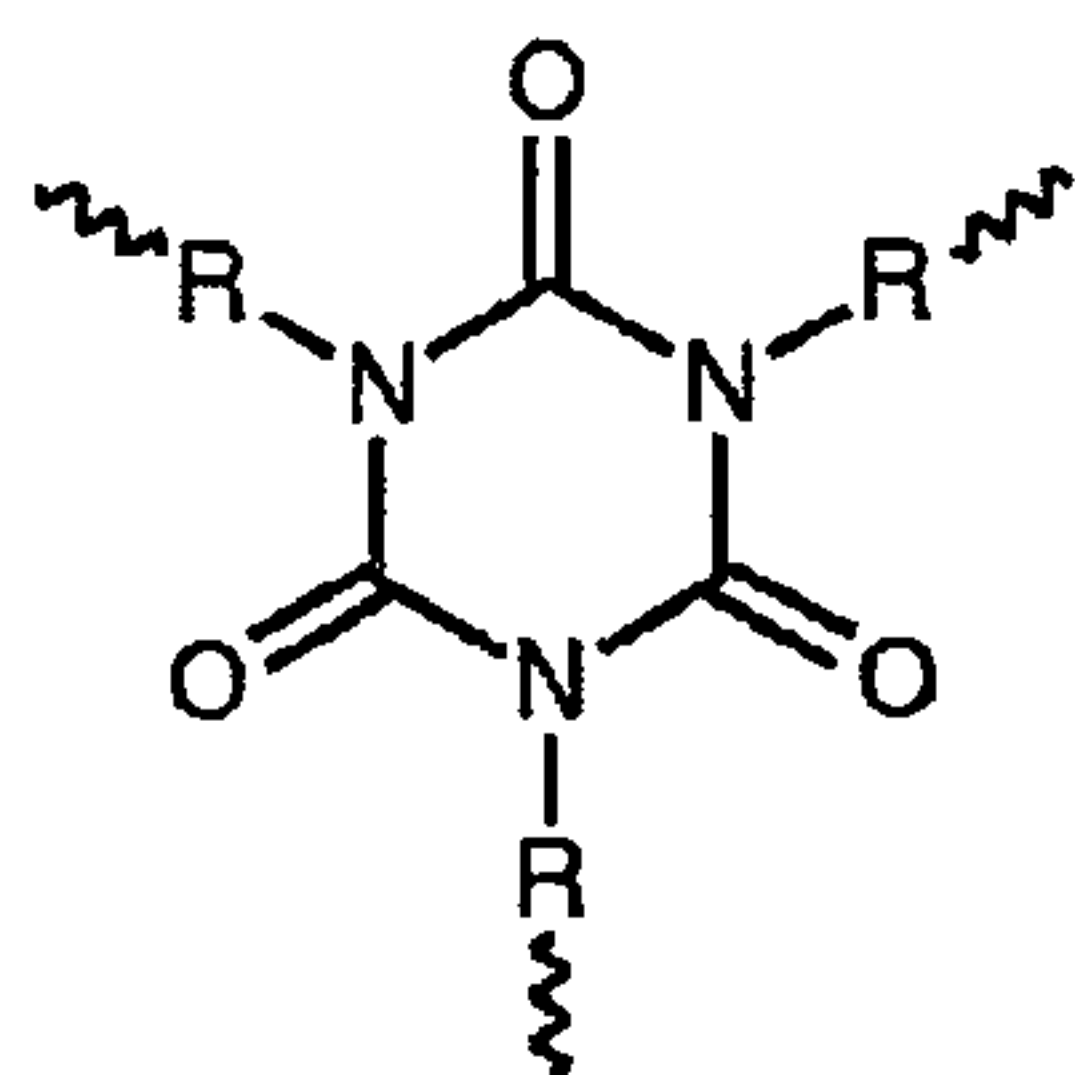
【0030】 於此當提到了「固體」時，這意指一物體其中由於它的體積在三聚合反應中產生的熱不會完全發散到環境中及，因此，在固體內發生局部熱點。更特別是，如於此所用的「物體」為一物體具有(在它的最低膨脹方向)厚度為至少0.5 mm，較佳至少1 mm，更佳至少2 mm。更特別是，如於此所用的「固體」不是膜或膜片。

【0031】 如於此所用的「聚異氰尿酸酯塑膠」為一含有聚異氰尿酸酯的塑膠。它還可主要或全部由聚異氰尿酸酯構成。聚異氰尿酸酯與其它聚合物的摻合物同樣被如於此所用的術語「聚異氰尿酸酯塑膠」所涵蓋。

【0032】 於此當作出參考「塑膠」時，這意指一產物其於室溫下非常實質上尺寸穩定的 – 相比於(例如)凝膠或液體。如於此所用的術語「塑膠」涵括全部標準分類的塑膠，即，尤其是包括熱固性塑膠、熱塑性塑膠及彈性體。

【0033】 如於此所用的「聚異氰尿酸酯」為任意分子，較佳為聚合物，具有複數個異氰尿酸酯構造單元，例如至少十個異氰尿酸酯構造單元。具有單一異氰尿酸酯構造單元之分子係可被稱為「異氰尿酸酯」。

【0034】 特性環狀異氰酸酯構造單元如下述結構式所示：



【0035】 氰尿酸酯及聚異氰尿酸酯可藉聚異氰酸酯的環三聚合反應獲得。由單體性二異氰酸酯進行的常見操作的環三聚合反應為 – 如上所述 – 一強烈放熱反應。此會明顯地侷限了用途選項及仍可產業上且有效地達成的三聚合反應的程度。

【0036】 如於此所用的術語「聚異氰酸酯」為一在分子中含有二個或以上的異氰酸酯基團(此為該項技術領域熟悉者了解係意指一般結構 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的游離異氰酸酯基團)之化合物之總稱術語。這些聚異氰酸酯的最簡單且最重要代表為二異氰酸酯。這些具有一般結構 $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ，式中R基本上代表脂族、脂環族及/或芳香族自由基。

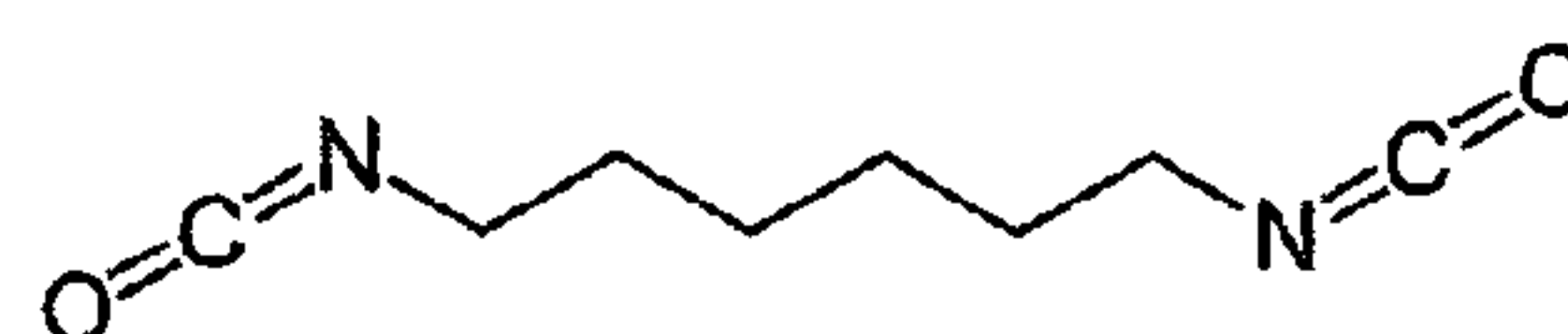
【0037】 由於多官能度(≥ 2 個異氰酸酯基團)，可以使用聚異氰酸酯製備眾多聚合物(e.g.聚胺甲酸酯、聚脲及聚異氰尿酸酯)及低分子量化合物(例如彼等具有脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構)。

【0038】 於此當作出參考「聚異氰酸酯」時，這意指單體性及/或寡聚性聚異氰酸酯。對於本發明之許多範疇的了解，然而，重要是在單體性二異氰酸酯與寡聚性聚異氰酸酯之間區分。於此當作出參照「寡聚性聚異氰酸酯」時，這意指形成自至少二個單體性二異氰酸酯分子之聚異氰酸酯，即，化合物構成自或含有由至少二個單體性二異氰酸酯分子形成的反應產物。

【0039】 由單體性二異氰酸酯製備寡聚性聚異氰酸酯於此還係稱為單體性二異氰酸酯的改質作用。如於此所用的此「改質作用」意指單體性二異氰酸酯的反應以得到具有脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構的寡聚性聚異氰酸酯。

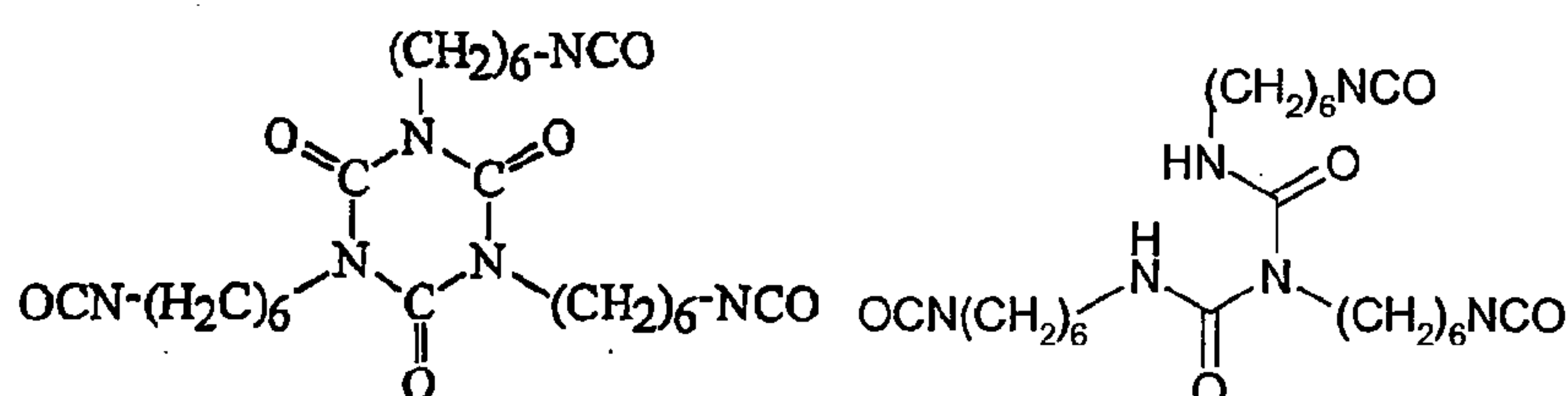
【0040】 例如，六亞甲基二異氰酸酯(HDI)為一「單體性二異氰酸酯」，因為它含有二個異氰酸酯基團及不是至少二個聚異氰酸酯分子的反應

產物：



HDI

【0041】 形成自至少二個HDI分子且仍具有至少二個異氰酸酯基團的反應產物，相比之下，在本發明內文中係為「寡聚性聚異氰酸酯」。此類「寡聚性聚異氰酸酯」的代表為，由單體性HDI進行，例如，HDI二異氰尿酸酯及HDI縮二脲，其各自由三個單體性HDI單元形成：



HDI 異氰尿酸酯

HDI 縮二脲

(理想化結構式)

【0042】 在本發明內文中「聚異氰酸酯組成物A)」係指在初始反應混合物中異氰酸酯成份。換言之，亦即在具有異氰酸酯基團的初始反應混合物中全部化合物的總和。該聚異氰酸酯組成物A)因而在本發明方法中被用作為反應物。於此當作出參照「聚異氰酸酯組成物A)」時，尤其是「提供聚異氰酸酯組成物A)」時，這意指有該聚異氰酸酯組成物A)且係被用作為反應物。

【0043】 根據本發明，在三聚合反應中所用的聚異氰酸酯組成物A)為低的單體(即，低的單體性二異氰酸酯)及含有寡聚性聚異氰酸酯。較佳主要由寡聚性聚異氰酸酯構成。在本發明之一項具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)完全構成自或至一80%、85%、90%、95%、98%、99%或99.5%以重量計之範圍的寡聚性聚異氰酸酯，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。這寡聚性聚異氰酸酯的含量係以該聚異氰酸酯組成物A)為基準，意指在本發明方法期間它們不形成(譬如)為中間物，而是已經存在於

該在反應開始時用作為反應物之聚異氰酸酯組成物A)中。

【0044】 「低的單體」及「低的單體性二異氰酸酯」於此同義上用在相關聚異氰酸酯組成物A)上。

【0045】 確立特定實施關聯性的結果係當該聚異氰酸酯組成物A)具有一單體性二異氰酸酯的比例在聚異氰酸酯組成物A)中係不超過20重量%，尤其是不超過15重量%或不超過10重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。較佳地，該聚異氰酸酯組成物A)具有一單體性二異氰酸酯類的含量係不超過5重量%，尤其是不超過2.0重量%，更佳不超過1.0重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。確立特別好的結果係當該聚合物組成物A)基本上不含單體性聚異氰酸酯。「基本上不含」意指單體性聚異氰酸酯的含量係不超過0.5重量%，以該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。

【0046】 對於本發明必要是所用的聚異氰酸酯組成物A)為一低-單體組成物。實際上，這尤其是可藉使用(如聚異氰酸酯組成物A))寡聚性聚異氰酸酯來達成，在各個移除未轉換的過量單體性二異氰酸酯之情況下，它的製備涵蓋(在實際改質反應之後)至少一個其他方法步驟。在特定實施關聯性之方式中，這單體移除可藉本身已知的方法實行，較佳藉在高真空度之下薄膜蒸餾或藉利用對異氰酸酯基團呈惰性的適合溶劑萃取，該溶劑例如脂族或環脂族烴化合物諸如戊烷、己烷、庚烷、環戊烷或環己烷。

【0047】 在本發明之較佳具體實施中，本發明的聚異氰酸酯組成物A)係藉利用隨後移除未轉換單體來改質單體性二異氰酸酯而獲得的。

【0048】 在先前技術中所述的製造聚異氰尿酸酯塑膠之方法使用非常實質地單體性二異氰酸酯作為反應物，意指純單體或富含單體的聚異氰酸酯組成物被催化性三聚合。相比之下，本發明使用，即，低-單體聚異氰酸酯組成物A)的「限制條件」為已經含有寡聚性聚異氰酸酯類，令人驚訝地導致更低的體積收縮性(volume shrinkage)。本發明反應之相對低的放熱度另外使得聚異氰尿酸酯塑膠具欲得到的高轉換率。

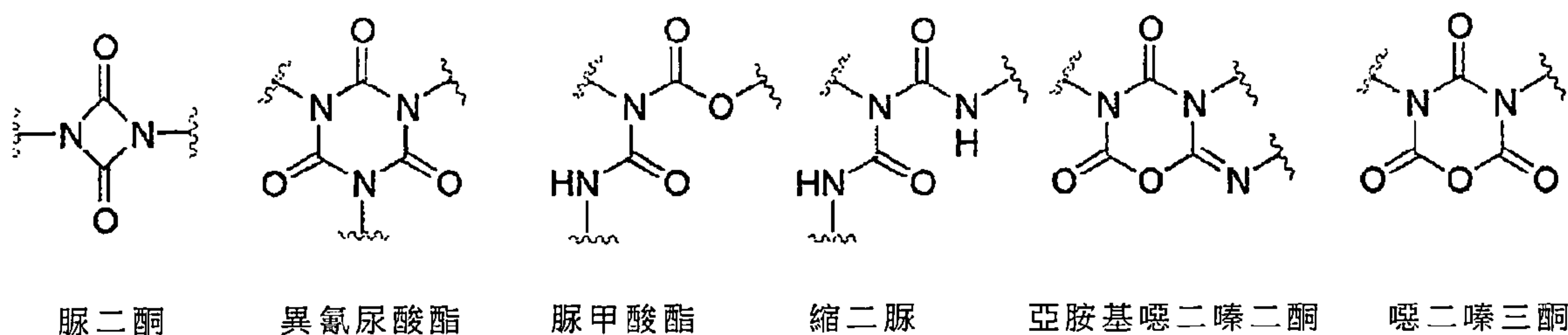
【0049】 較佳地，在本發明三聚合反應中不使用任何單體性二異氰酸酯。在本發明之特定具體實施中，然而，該聚異氰酸酯組成物A)可含有一外加的單體性二異氰酸酯。在本文中，「外加的單體性二異氰酸酯」意指它

係不同於已用在存在於聚異氰酸酯組成物A)中寡聚性聚異氰酸酯之製備之單體性聚異氰酸酯。外加的單體性二異氰酸酯的添加可有利達成特殊技術功效，例如優異硬度。確立特定實施關聯性的結果係當該聚異氰酸酯組成物A)具有一外加的單體性二異氰酸酯的比例在該聚異氰酸酯組成物A)中係不超過20重量%，尤其是不超過15重量%或不超過10重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。較佳地，該聚異氰酸酯組成物A)具有一外加的單體性二異氰酸酯的含量為不超過5重量%，尤其是不超過2.0重量%，更佳不超過1.0重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。

【0050】 在本發明方法之其他特定具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)可含有單體性單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於二(即，每分子具有超過二個異氰酸酯基團)的單體性異氰酸酯。單體性單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於二的單體性異氰酸酯的添加已發現可有利於影響該聚異氰尿酸酯塑膠的網絡密度。確立特定實施關聯性的結果係當該聚異氰酸酯組成物A)具有單體性單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於二的單體性異氰酸酯之比例在該聚異氰酸酯組成物A)中係不超過20重量%，尤其是不超過15重量%或不超過10重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。較佳地，該聚異氰酸酯組成物A)具有單體性單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於二的單體性異氰酸酯的含量係不超過5重量%，尤其是不超過2.0重量%，更佳不超過1.0重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。較佳地，在本發明三聚合反應中不使用任何單體性單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於二的單體性異氰酸酯。

【0051】 該低-單體聚異氰酸酯組成物A)及之中存在的寡聚性聚異氰酸酯基本上藉改質單純的脂族、環脂族、芳脂族及/或芳香族單體性二異氰酸酯或此類單體性二異氰酸酯的混合物而獲得的。

【0052】 按照本發明，該寡聚性聚異氰酸酯尤其是可具有脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構。在本發明之一項具體實施中，該寡聚性聚異氰酸酯具有至少一個下述寡聚性結構類型或其混合類型：



【0053】 令人驚訝地，對於在固體製造之三聚合反應中的反應機制，已發現可有利的是使用一聚異氰尿酸酯組成物A)其中異氰尿酸酯結構含量為至少50 mol %，以選自存在於聚異氰尿酸酯組成物A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成組群之寡聚性結構的總和為基準。這類起始混合物，尤其是相比於與聚異氰尿酸酯組成物A)的三聚合反應其中該異氰尿酸酯結構含量為小於50 mol%以選自存在於該聚異氰尿酸酯組成物A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成組成之寡聚性結構的總和為基準，可於超過80°C的高溫及於小於2小時的短反應時間下被轉換成具有高轉換程度的聚異氰尿酸酯塑膠。

【0054】 在本發明之較佳具體實施中，使用一聚合物組成物A)其中該異氰尿酸酯結構含量為至少60 mol%，較佳為70 mol%，更佳為80 mol%，尤佳為90 mol%及特別是95 mol%，以選自存在於該聚異氰尿酸酯組成物A)中包括脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構之構成組群之寡聚性結構的總和為基準。

【0055】 在另外或替代具體實施中，在本發明方法，使用一聚異氰尿酸酯組成物A)其(以及該異氰尿酸酯結構)包含至少一種具有脲二酮、縮二脲、脲甲酸酯、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構及其混合結構之其他寡聚性聚異氰尿酸酯。

【0056】 在該聚異氰尿酸酯A)中脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構的比例可(例如)藉NMR光譜測定。因為所提及的寡聚性結構得到一特徵訊號，於此可以適宜使用¹³C NMR光譜，較佳以質子-去偶合形式。

【0057】 不論底下寡聚性結構(脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構)，用於本發明方法的寡聚性

聚異氰酸酯組成物A)及/或之中存在的寡聚性聚異氰酸酯較佳具有/有(have/has)(平均)NCO官能度為2.0至5.0，較佳為2.3至4.5。

【0058】 確立特定實施關聯性的結果係當按照本發明使用該聚異氰酸酯組成物A)具有異氰酸酯基團的含量為8.0重量%至28.0重量%，較佳為14.0%至25.0重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。

【0059】 按照本發明使用於聚異氰酸酯組成物A)中的具有脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構之寡聚性聚異氰酸酯之製備方法敘述，例如，於J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 – 200，於DE-A 1 670 666、DE-A 1 954 093、DE-A 2 414 413、DE-A 2 452 532、DE-A 2 641 380、DE-A 3 700 209、DE-A 3 900 053及DE-A 3 928 503或於EP-A 0 336 205、EP-A 0 339 396及EP-A 0 798 299。

【0060】 在本發明之另外或替代具體實施中，本發明的聚異氰酸酯組成物A)在彼中被定義為它含有已由單體性二異氰酸酯獲得的寡聚性聚異氰酸酯，不論所用改質反應的本質，與觀察到寡聚化程度為5%至45%，較佳為10%至40%，更佳為15%至30%。「寡聚化程度」於此據了解意指原本存在於在欲形成脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構的製備方法期間消耗的起始混合物中的異氰酸酯基團的百分比。

【0061】 用於製備用在本發明方法的聚異氰酸酯組成物A)及之中存在的寡聚性聚異氰酸酯之適合聚異氰酸酯係為可以各種方式獲得的任何期望的聚異氰酸酯，例如藉在液相或氣相中光氣化反應或藉沒有光氣的途徑，例如藉熱性胺甲酸酯分裂(cleavage)。確立特別好的結果係當該聚異氰酸酯為單體性二異氰酸酯時。較佳的單體性二異氰酸酯為彼等具有一分子量於140至400 g/mol之範圍，具有脂族、環脂族、芳脂族及/或芳香族鍵結的異氰酸酯基團，例如1,4-二異氰酸酯基丁烷(BDI)、1,5-二異氰酸酯基戊烷(PDI)、1,6-二異氰酸酯基己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二異氰酸酯基戊烷、1,5-二異氰酸酯基-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸酯基己烷、1,10-二異氰酸酯基癸烷、1,3-及1,4-二異氰酸酯基環己烷、1,4-二異氰酸酯基-3,3,5-三甲基環己烷、1,3-二異氰酸酯基-2-甲基環己烷、1,3-二異氰酸酯基-4-甲基環己烷、1-異氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基甲基環己烷

(異佛爾酮二異氰酸酯；IPDI)、1-異氰酸酯基-1-甲基-4(3)-異氰酸酯基甲基環己烷、2,4'-及4,4'-二異氰酸酯基二環己基甲烷(H12MDI)、1,3-及1,4-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷、雙(異氰酸酯基甲基)降冰片烷、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸酯基-3,3',5,5'-四甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸酯基-1,1'-二(環己基)、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基-1,1'-二(環己基)、4,4'-二異氰酸酯基-2,2',5,5'-四甲基-1,1'-二(環己基)、1,8-二異氰酸酯基-p-薄荷烷、1,3-二異氰酸酯基金剛烷、1,3-二甲基-5,7-二異氰酸酯基金剛烷、1,3-及1,4-雙(異氰酸酯基甲基)苯(伸二甲苯二異氰酸酯；XDI)、1,3-及1,4-雙(1-異氰酸酯基-1-甲基乙基)苯(TMXDI)及雙(4-(1-異氰酸酯基-1-甲基乙基)苯基)碳酸酯、2,4-及2,6-二異氰酸酯基甲苯(TDI)、2,4'-及4,4'-二異氰酸酯基二苯基甲烷(MDI)、1,5-二異氰酸酯基萘及此類二異氰酸酯的任意期望混合物。同樣適合的其他二異氰酸酯可另外見，例如，於*Justus Liebigs Annalen der Chemie*, volume 562 (1949) p. 75-136。

【0062】 可選擇性用在該聚異氰酸酯組成物A)中的適合單體性單異氰酸酯為，例如，異氰酸n-丁基酯、異氰酸n-戊基酯、異氰酸n-己基酯、異氰酸n-庚基酯、異氰酸n-辛基酯、異氰酸十一烷基酯、異氰酸十二烷基酯、異氰酸十四烷基酯、異氰酸鯨蠟基酯、異氰酸硬脂基酯、異氰酸環戊基酯、異氰酸環己基酯、異氰酸3-或4-甲基環己基酯或此類單異氰酸酯的任意期望混合物。可被選擇性添加至該聚異氰酸酯組成物A)中的具有異氰酸酯官能度大於二之單體性異氰酸酯實例為4-異氰酸酯基甲基辛烷1,8-二異氰酸酯(三異氰酸酯基壬烷；TIN)。

【0063】 在本發明之一項具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)含有不超過30重量%，尤其是不超過20重量%，不超過15重量%，不超過10重量%，不超過5重量%或不超過1重量%的芳香族聚異氰酸酯，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。如於此所用的，「芳香族聚異氰酸酯」意指具有至少一個芳香族性鍵結的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯。

【0064】 在本發明方法之較佳具體實施中，使用具有專有脂族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯組成物A)。

【0065】 脂族及環脂族鍵結的異氰酸酯基團據了解意指(各自)鍵結至一脂族及環脂族烴基自由基之異氰酸酯基團。

【0066】 在本發明方法之另一較佳具體實施中，使用構成自或包含一或多種寡聚性聚異氰酸酯之聚異氰酸酯組成物A)，在此該一或多種寡聚性聚異氰酸酯具有/有專有脂族及/或環脂性鍵結的異氰酸酯基團。

【0067】 在本發明之進一步具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)構成為一至少70%、80%、85%、90%、95%、98%或99%以重量計的範圍的具有專有脂族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。實施實驗已顯示利用聚異氰酸酯組成物A)可達成特別好結果其中之中存在的寡聚性聚異氰酸酯具有專有脂族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基團。

【0068】 在本發明方法之特佳具體實施中，使用聚異氰酸酯組成物A)其構成自或包含一或多種寡聚性聚異氰酸酯，在此該一或多種寡聚性聚異氰酸酯類為以1,4-二異氰酸丁酯(BDI)、1,5-二異氰酸戊酯(PDI)、1,6-二異氰酸己酯(HDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)或4,4'-二異氰酸二環己基甲酯(H12MDI)或其混合物為基底。

【0069】 在本發明之進一步具體實施中，在藉本發明方法獲得的聚異氰尿酸酯塑膠中異氰尿酸酯結構的比例為至少20重量%，以該聚異氰尿酸酯塑膠的重量為基準。在所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠中異氰尿酸酯結構的比例可(例如)經由固態¹³C NMR測定。

【0070】 在本發明之進一步具體實施中，依本發明方法，使用聚異氰酸酯組成物A)具有一黏度大於500 mPas及小於500 000 mPas，較佳大於1000 mPas及小於300 000 mPas，及更佳大於1000 mPas小於200 000 mPas，依DIN EN ISO 3219於21°C下測量。

【0071】 本發明的聚異氰尿酸酯按本發明方法可藉催化性三聚合反應而獲得。於此「催化性」意指存在一適合催化劑B)。

【0072】 適用於本發明方法的催化劑B)原則上為加速異氰酸酯基團三聚合成異氰尿酸酯結構之任意化合物。由於異氰尿酸酯形成作用(取決於所用的催化劑)係經常伴隨有副反應，例如二聚合而得到脲二酮結構或三聚合反應而形成亞胺基噁二嗪二酮(稱為非對稱的三聚物)，及，在起始聚異氰酸酯中在胺甲酸酯基團存在下，藉脲甲酸酯化反應，在本發明內文中術語「三聚合反應」還被同義用於這些另外進行的反應中。

【0073】 在特定具體實施中，然而，三聚合反應意指催化存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團之至少50%，較佳至少60%，更佳至少70%及尤其是至少80%的主要環三聚合反應，以得到異氰尿酸酯構造單元。然而，副反應，尤其是彼等欲得到脲二酮、脲甲酸酯及/或亞胺基噁二嗪二酮結構，基本上發生及甚至以控制方式被使用，以有利影響(例如)所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠的 T_g 值。

【0074】 適用於本發明方法的催化劑B)為(例如)單純的三級胺，例如三乙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基苯胺、N-乙基哌啶、或N,N'-二甲基哌嗪。適合的催化劑還有敘述於GB 2 221 465的三級羥烷基胺類，例如三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-異丙基二乙醇胺及1-(2-羥乙基)吡咯啶，或由GB 2 222 161已知的及由三級雙環狀胺(例如DBU)與單純低分子量脂族醇的混合物構成的催化劑系統。

【0075】 同樣適用於本發明方法作為三聚合反應催化劑B)為眾多不同金屬化合物。適合實例為敘述於DE-A 3 240 613中作為催化劑之錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鋅、銻或鉛的辛酸酯類及環烷酸酯類，或其與鋰、鈉、鉀、鈣或鋇的乙酸酯之混合物，由DE-A 3 219 608已知的具有至多10個碳原子的線性或分支的烷羧酸之鈉及鉀鹽類，例如丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸及十一碳烯酸的鈉及鉀鹽類，由EP-A 0 100 129已知的具有2至20個碳原子的脂族、環脂族或芳香族單-及多羧酸之鹼金屬或鹼土金屬鹽類，例如鈉或鉀苯甲酸鹽，由GB-A 1 391 066及GB-A 1 386 399已知的鹼金屬苯氧化物，例如鈉或鉀苯氧化物，由GB 809 809已知的鹼金屬及鹼土金屬氧化物、氫氧化物、碳酸酯、烷氧化物及苯氧化物，可烯醇化(enolizable)化合物之鹼金屬鹽類及弱脂族或環脂族羧酸的金屬鹽類，例如甲氧化鈉、乙酸鈉、乙酸鉀、乙醯乙酸鈉、2-乙基己酸鉛及環烷酸鉛，由EP-A 0 056 158及EP-A 0 056 159已知的與冠醚或聚醚醇錯合的鹼式鹼金屬化合物，例如錯合的鈉或鉀羧酸酯，由EP-A 0 033 581已知的吡咯啶酮-鉀鹽，由申請案EP 13196508.9已知的鈦、鋯及/或鉛之單-或多核(polynuclear)錯合物，例如四-正丁氧化鋯、四-2-乙基己酸鋯及四-2-乙基己氧化鋯，及敘述於*European Polymer Journal*, vol. 16, 147-148 (1979)之類型的錫化合物，例如二丁基錫二氯化物、二苯基錫二氯化物、三苯基錫烷醇、三丁基錫乙酸酯、

錫辛酸酯、二丁基(二甲氧基)錫烷及三丁基錫咪唑酯。

【0076】 適用於本發明方法之其他三聚合反應催化劑可見(例如)於J. H. Saunders and K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, p. 94 ff. (1962)及之中引用的文獻。

【0077】 該催化劑B)可單獨或以彼此的任何期望混合物之形式被用於本發明方法。

【0078】 較佳的催化劑B)為前述類型的金屬化合物，尤其是鹼金屬、鹼土金屬或鋅之羧酸酯及烷氧化物，組合有錯合劑諸如冠醚或聚乙二醇類或聚丙二醇類，及所提及類型的有機錫化合物。

【0079】 特佳的三聚合反應催化劑B)為具有2至20個碳原子的脂族羧酸之鈉及鉀鹽組合有錯合劑諸如冠醚或聚乙二醇類或聚丙二醇類，及脂族取代的錫化合物。

【0080】 對於本發明方法之非常特佳的三聚合反應催化劑B)為乙酸鉀組合有錯合劑諸如冠醚或聚乙二醇類或聚丙二醇類及/或錫辛酸酯。

【0081】 在本發明方法中，該三聚合反應催化劑B)一般使用濃度以所用的聚異氰酸酯組成物A)用量為基準係為0.0005%至5.0%以重量計，較佳為0.0010%至2.0 %以重量計及更佳為0.0015%至1.0 %以重量計。

【0082】 用於本發明方法之三聚合反應催化劑B)一般在該聚異氰酸酯組成物A)中具有足以起始寡聚反應所需量之溶解度。該催化劑B)因此較佳以純淨形式被添加至該聚異氰酸酯組成物A)。

【0083】 然而，選擇地，該催化劑B)還可溶解於合適有機溶劑中而用以改善它們的不可合併性(incorporability)。催化劑溶液的稀釋程度可在很廣範圍內任意選擇。催化活性催化劑溶液基本上為彼等濃度超過及約0.01重量%以上。

【0084】 適合的催化劑溶劑為(例如)對異氰酸酯基團呈惰性的溶劑，例如己烷、甲苯、二甲苯、氯苯、乙酸乙基酯、乙酸丁基酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇單甲基或單乙基醚乙酸酯、二乙二醇乙基及丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乙酸1-甲氧基丙-2-基酯、乙酸3-甲氧基-n-丁基酯、丙二醇二乙酸酯，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮，內酯諸如β-丙內酯、γ-丁內酯、ε-己內酯及ε-甲基己內酯，

而且還有溶劑諸如N-甲基吡咯啉酮及N-甲基己內醯胺、1,2-伸丙基碳酸酯、二氯甲烷、二甲基亞砷、三乙基磷酸酯或此類溶劑之任何期望混合物。

【0085】 若本發明方法使用催化劑溶劑，適宜予以使用催化劑溶劑其帶有對異氰酸酯類有反應性的基團且可被併入該聚異氰尿酸酯塑膠內。此類溶劑的實例為單-及多元(polyhydric)單純醇類，例如甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、n-己醇、2-乙基-1-己醇、乙二醇、丙二醇、異構性丁烷二醇類、2-乙基己烷-1,3-二醇或丙三醇；醚醇，例如1-甲氧基-2-丙醇、3-乙基-3-羥甲基氧坦(oxetane)、四氫糠基醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇、二丙二醇或者是液態較高分子量聚乙二醇類、聚丙二醇類，混合的聚乙二醇/聚丙二醇類及其單烷基醚類；酯醇，例如乙二醇單乙酸酯、丙二醇單月桂酸酯、丙三醇單-及二乙酸酯、丙三醇單丁酸酯或2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇單異丁酸酯；不飽和醇，例如烯丙基醇、1,1-二甲基烯丙基醇或油烯基醇；芳脂族醇，例如苧基醇；N-單取代的醯胺，例如N-甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、氰基乙醯胺或2-吡咯啉酮，或此類溶劑之任何期望的混合物。

【0086】 可藉本發明方法獲得的聚異氰尿酸酯塑膠，即使如此，即，未添加適當助劑及添加劑C)，特性有很好光穩定性。儘管如此，選擇地可以使用標準助劑及/或添加劑C)以及在其製造中，例如標準填料、UV穩定劑、抗氧化劑、脫模劑、水清除劑、滑移添加劑(slip additive)、消泡劑、勻平劑(levelling agents)、流變添加劑、滯焰劑及/或顏料。這些助劑及/或添加劑C)，不包括填料及滯焰劑，基本上在該聚異氰尿酸酯塑膠中存在量為小於10重量%，較佳小於5重量%，更佳至多3重量%，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。滯焰劑基本上在該聚異氰尿酸酯塑膠中存在量為不超過70重量%，較佳不超過50重量%及更佳不超過30重量%，按所用滯焰劑的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。

【0087】 適合的填料C_w)為，例如AlOH₃、CaCO₃、金屬顏料諸如TiO₂及其他已知標準填料。這些填料C_w)較佳使用量為不超過70重量%，較佳不超過50重量%及更佳不超過30重量%，按所用填料的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。

【0088】 適合的UV穩定劑C_x)較佳可選自包括哌啶衍生物，例如4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲醯氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-1-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)辛二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)十二烷二酸酯；二苯基酮衍生物，例如 2,4-二羥基-、2-羥基-4-甲氧基-、2-羥基-4-辛氧基-、2-羥基-4-十二烷基氧-或2,2'-二羥基-4-十二烷基氧二苯基酮；苯並三唑衍生物，例如2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-二-tert-戊基苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(5-氯-2H-苯並三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、異辛基3-(3-(2H-苯並三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基丙酸酯)、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1,1-二甲基乙基)苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚、2-(5-氯-2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1,1-二甲基乙基)苯酚；草醯替苯胺(oxalanilides)，例如2-乙基-2'-乙氧基-或4-甲基-4'-甲氧基草醯替苯胺；水楊酸酯，例如水楊酸苯基酯、水楊酸4-tert-丁基苯基酯、水楊酸4-tert-辛基苯基酯；肉桂酸酯衍生物，例如α-氰基-β-甲基-4-甲氧基肉桂酸甲基酯、α-氰基-β-甲基-4-甲氧基肉桂酸丁基酯、α-氰基-β-苯基肉桂酸乙基酯、α-氰基-β-苯基肉桂酸異辛基酯；及丙二酸酯衍生物，諸如4-甲氧基亞苳基丙二酸二甲基酯、4-甲氧基亞苳基丙二酸二乙基酯、4-丁氧基亞苳基丙二酸二甲基酯。這些較佳的光穩定劑可單獨或以彼此任意期望組合使用。

【0089】 用於可按照本發明製造的聚異氰尿酸酯塑膠之特佳UV穩定劑C_x)為彼等完全吸收波長 < 400 nm的輻射。這些包括(例如)所提及的苯並三唑衍生物。尤佳的UV穩定劑為2-(5-氯-2H-苯並三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚、2-(2H-苯並三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及/或2-(5-氯-2H-苯並三唑-2-基)-4,6-雙(1,1-二甲基乙基)苯酚。

【0090】 選擇地可以添加一或多種的以例示方式提及的UV穩定劑C_x)至該聚異氰尿酸酯組成物A)中，較佳用量為以0.001%至3.0%以重量計，更佳0.01%至2%以重量計，按所用的UV穩定劑的總量計算，以該聚異氰尿酸酯組成物A)的總重量為基準。

【0091】 適合的抗氧化劑C_y)較佳為空間上位阻的苯酚類，其較佳可選自包括2,6-二-tert-丁基-4-甲基苯酚(紫羅蘭醇(ionol))、季戊四醇肆(3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)、3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯、雙(3-tert-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸三乙二醇酯、2,2'-硫代雙(4-甲基-6-tert-丁基苯酚)及2,2'-硫代二乙基雙[3-(3,5-二-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]之構成組群。若需要的話，它們可以單獨地或以彼此任意組合方式使用。

【0092】 這些抗氧化劑C_y)較佳使用量為0.01%至3.0%以重量計，更佳為0.02%至2.0重量%，按所用的抗氧化劑的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。

【0093】 除了在添加中欲使用的小量任意催化劑溶劑外，本發明方法可以沒有溶劑之方式進行。尤其是在本發明用於製造塗料或薄膜的情況下，該聚異氰酸酯成份可選擇地另以有機溶劑稀釋以降低加工黏度。適用於這目的之溶劑為(例如)對異氰酸酯基團呈惰性的催化劑溶劑及已說明如上。

【0094】 在本發明用於薄膜製造情況下，半成品或模製品，所加的其他助劑及添加劑C)，最後，還可為內部脫模劑C_z)。

【0095】 這些較佳為已知作為脫模劑之含有全氟烷基或聚矽氧烷單元之非離子性界面活性劑，四級烷基銨鹽，例如氯化三甲基乙基銨、氯化三甲基硬脂基銨、氯化二甲基乙基鯨蠟基銨、氯化三乙基十二烷基銨、氯化三辛基甲基銨及氯化二乙基環己基十二烷基銨，在烷基自由基中具有2至18個碳原子的酸式單烷基及二烷基磷酸酯，例如乙基磷酸酯、二乙基磷酸酯、異丙基磷酸酯、二異丙基磷酸酯、丁基磷酸酯、二丁基磷酸酯、辛基磷酸酯、二辛基磷酸酯、異癸基磷酸酯、二異癸基磷酸酯、十二烷基磷酸酯、二-十二烷基磷酸酯、十三烷醇磷酸酯、雙(十三烷醇)磷酸酯、硬脂基磷酸酯、二硬脂基磷酸酯，及此類脫模劑的任意期望混合物。

【0096】 特佳的脫模劑C_z)為所提及的酸式單-及二烷基磷酸酯，最佳為彼等在烷基自由基中具有8至12個碳原子。

【0097】 內部脫模劑C_z)係用在本發明方法，若適當的話，較佳用量為0.01%至3.0%以重量計，更佳0.02%至2.0%以重量計，按所用的內部脫模

劑的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。

【0098】 在本發明方法之一項具體實施中，三聚合反應催化劑B)或不同三聚合反應催化劑B)的混合物被加至所述的聚異氰酸酯組成物A)中，選擇地在惰性氣體之下（例如氮），及選擇地另外使用前述溶劑及助劑與添加劑C)，及借助一適合混合單元均勻地混合。該催化劑B)及另外使用的任意溶劑及助劑與添加劑C)之添加作用可以任意順序、連續地或以一混合物進行，以上述指定量及一般於0至100°C，較佳15至80°C，更佳20至60°C之溫度下。在本發明之特定具體實施中，如此獲得的反應混合物具有一適用期(pot life)，定義為從該聚異氰酸酯組成物A)與該三聚合反應催化劑B)的混合直到在該時間反應混合物的黏度為起始值的兩倍為止之時間範圍(time span)，於23°C下係大於10分鐘。這確保同時可靠的互溶性及可靠且簡單加工而沒有在具明顯發出熱下以未控制方式進行反應之風險。

【0099】 在特定實施關聯性之本發明具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)還有該催化劑B)與聚異氰酸酯組成物A)的混合物在反應之前係藉常用方法脫氣。較佳地，本發明之聚異氰酸酯組成物A)及/或者該催化劑B)與聚異氰酸酯組成物A)的混合物在反應之前於介於10至100°C之溫度下被小心脫氣。

【0100】 對於固體物體之製造，例如半成品或模製品，包含該催化劑B)與該聚異氰酸酯組成物A)之反應混合物可被引入開啟或閉合的模具(moulds)中，例如藉簡易手動澆注(manual pouring)，或借助適合機器，例如在聚胺甲酸酯技術中標準的低壓或高壓機器。

【0101】 隨後，該三聚合反應可藉加熱(例如)該填充的模具而起始，最適的模具或環境溫度，取決於在各情況下所選用的催化劑，為20至250°C，較佳為自40至200°C，更佳自100至190°C。特別有利地，可以於高於所期望產物的玻璃轉移點之溫度下進行三聚合反應。在本發明之特定具體實施中，在反應過程中該反應混合物的溫到達大於80°C但仍保持在300°C以下，即使是局部地。在其他較佳具體實施中，在本發明方法過程中該催化性三聚合反應期間該熔體溫度到達至少一高於所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠的T_g之值。

【0102】 該術語「熔體」係指在固化程序期間的反應混合物。該術語

「熔體溫度」係指在固化程序期間該反應混合物的溫度。不能誤認它為該反應產物的熔點。

【0103】 於此記錄的玻璃轉移溫度(T_g)可按照DIN EN 61006方法A藉由動態差式熱量法之方式測定，使用以銦及鉛校正的DSC儀器，及從-50°C至+200°C進行三次緊跟著連續加熱行程，加熱速率20 K/min，與隨後以320 K/min的冷卻速率冷卻，及使用第一加熱曲線以決定該數值，及測定在玻璃轉移步驟的一半高度的溫度為 T_g 。

【0104】 尤其是在固體或厚-層的模製品之情況下，相比於設定反應溫度(即，環境溫度)，該反應溫度在+5至+100°C的反應材料中具有一會導致溫度尖峰(spikes)之絕熱成份。該絕熱成份據了解意指反應焓其不會藉熱轉移而被釋放到環境中但會導致溫度提高及加速在三聚合反應混合物中的反應。本發明方法在至少部分絕熱條件下發生，及針對彼理由該熔體溫度係與模具或環境溫度差異至少10°C。該熔體溫度可與模具或環境溫度差異尤其是至少20°C、25°C、50°C或至多100°C。

【0105】 取決於所選用的催化劑B)及所選用的反應溫度，如下定義，在一段小於1分鐘至數小時的時間之後，該三聚合反應實質上是很完全的。實際上，已發現於大於80°C的反應溫度下該三聚合反應基本上在小於2小時內實質上是很完全的。當於此討論「反應溫度」時，這意指環境溫度。在本發明之較佳具體實施中，於大於80°C的反應溫度下該三聚合反應在小於1小時，更佳地少於45分鐘及最佳地少於30分鐘內完成。該反應的進行初始仍可藉NCO含量的滴定測定而測得，但該反應混合物的凝膠化及固化隨著超前進行轉換而快速設定，其使得濕式-化學分析方法不可行。異氰酸酯基團的進一步轉換之後可只藉光譜方法來監控，例如藉IR光譜參照在約2270 cm^{-1} 之異氰酸酯帶的強度。

【0106】 在本發明之較佳具體實施中，該三聚合反應係以小於1小時內完成，其中在熔體內的尖峰溫度較佳為比環境溫度高至少10°C，更佳至少50°C，甚佳至少75°C，甚佳至少100°C，甚佳至少150°C及最佳至少200°C。

【0107】 在本發明之另一具體實施中，該三聚合反應在小於30分鐘內完成，其中在該熔體內尖峰溫度比環境溫度高較佳至少10°C，更佳至少50°C，甚佳至少75°C，甚佳至少100°C，甚佳至少150°C及最佳至少200°C。

【0108】 在本發明之再另一較佳具體實施中，該三聚合反應在小於15分鐘被完成，其中在熔體內尖峰溫度比環境溫度高較佳至少10°C，更佳至少50°C，甚佳至少75°C，甚佳至少100°C，甚佳至少150°C，及最佳至少200°C。

【0109】 在本發明之再另一較佳具體實施中，該三聚合反應在小於5分鐘內完成，其中在熔體內尖峰溫度比環境溫度高較佳至少10°C，更佳至少50°C，甚佳至少75°C，甚佳至少100°C，甚佳至少150°C，及最佳至少200°C。

【0110】 在本發明之再另一較佳具體實施中，該三聚合反應在小於2分鐘內完成，其中在熔體內尖峰溫度比環境溫度高較佳至少10°C，更佳至少50°C，甚佳至少75°C，甚佳至少100°C，甚佳至少150°C，及最佳至少200°C。本發明聚異氰尿酸酯塑膠較佳為具高轉換率之聚異氰尿酸酯，即，彼等其中欲得到聚異氰尿酸酯結構之三聚合反應係實質上很完全的。欲得到聚異氰尿酸酯結構之三聚合反應在本發明內文中可被視為「實質上很完全的」當至少80%，較佳至少90%及更佳至少95%的原本存在於該聚異氰尿酸酯組成物A)中的游離異氰酸酯基團已反應時。換言之，較佳地只最多20%，最多10%及更佳最多5%的原本存在於聚異氰尿酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團係存在於本發明聚異氰尿酸酯塑膠中。這可藉依本發明方法進行催化性三聚合反應至少到一轉換程度於其只(例如)最多20%的原本存在於該聚異氰尿酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在，如此使獲得具高轉換率之聚異氰尿酸酯。仍存在的異氰酸酯基團的百分率可藉在原本聚異氰尿酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團含量(以重量%)與在反應產物中的異氰酸酯基團含量(以重量%)之比較而被測定，例如藉前述藉由IR光譜之方式在約2270 cm^{-1} 的異氰酸酯帶的強度之比較。

【0111】 在較佳具體實施中，在本發明聚異氰尿酸酯塑膠中含有可萃取的異氰酸酯的化合物之總含量，以所用的聚異氰酸酯組成物A)為基準，係小於1重量%。含有可萃取的異氰酸酯的化合物之總含量可以藉本身已知的特定可實施方式被實行，較佳藉以對異氰酸酯基團呈惰性之適合溶劑萃取，例如脂族或環脂族烴化合物諸如戊烷、己烷、庚烷、環戊烷、環己烷、甲苯或二甲苯及隨後測定在萃取物中異氰酸酯基團含量，例如藉IR光譜。

【0112】 在另一較佳具體實施中，本發明聚異氰尿酸酯塑膠具有按照 DIN 5033測定的 b^* 值依 $L^*a^*b^*$ 色距(colour space)係小於15，較佳小於10。在 $L^*a^*b^*$ 色距中每一個顏色係由具有Cartesian座標 $\{L^*, a^*, b^*\}$ 之色軌跡(colour locus)定義的。該 L^* 軸說明顏色的亮度(輝度)具0至100之數值。該 a^* 軸說明顏色之綠色或紅色成份，負值代表綠色及正值代表紅色。該 b^* 軸說明顏色之藍色或黃色成份，負值代表藍色及正值代表黃色。相對高的正 b^* 值因此指示明顯黃化其對許多應用是不希望的。

【0113】 可藉本發明方法獲得的聚異氰尿酸酯塑膠可有利地藉該項技術領域熟悉者已知的方法被表面官能化。這可(例如)經由塗佈方法或反應性官能化來完成，在有或沒有底層的情況下。

【0114】 利用本發明方法，可以很有效的方式獲得均勻、無氣泡的由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體。來自氣泡的固體之自由度可經由密度被具體化。本發明由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體尤其是特性為大於 1.00 g/cm^3 之密度，按照DIN EN ISO 1183-1測定。本發明方法尤其是提供固體具有密度為大於 1.10 g/cm^3 ，較佳大於 1.15 g/cm^3 。

【0115】 本發明方法提供透明、黃化-穩定的聚異氰尿酸酯塑膠，根據所用的聚異氰酸酯組成物A)的本質，以及異氰尿酸酯結構，其選擇性含有其他寡聚性結構及特性是優異的熱穩定性。

【0116】 本發明方法能夠使，以一簡易方式，藉適合選擇起始聚異氰酸酯於高溫下以短反應時間合成由具高轉換程度的聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體。

【0117】 相比於已由單體性二異氰酸酯(例如HDI)進行製得的聚異氰尿酸酯塑膠，本發明之方法產物是值得注意的，例如，對於不同玻璃轉移溫度(T_g)及在固化期間明顯較低的體積收縮率，及對彼理由它們尤其適用於製造超高的-精密模製品。所釋放的相當低反應熱還允許沒有問題地製造固體大體積模製品，而沒有基本上導致不均勻性、副反應，及因此變色，及起泡之極端的局部過熱。

【0118】 本發明以下藉參考實施例詳細地說明。

【0119】 實施例

【0120】 全部百分比係以重量為基準，除非另有說明。

【0121】 適用期係在從新混合的反應混合物中移除1 ml樣品之後以 Physica MCR 51流變儀於RT下測量。當起始黏度已加倍時係已達到適用期。

【0122】 NCO含量係依DIN EN ISO 11909藉滴定裝置測定的。

【0123】 全部黏度量測利用得自Anton Paar Germany GmbH (DE)之 Physica MCR 51流變儀依DIN EN ISO 3219測得的。

【0124】 起始聚異氰酸酯的密度依DIN EN ISO 2811測定，及固化的聚異氰尿酸酯塑膠的密度依DIN EN ISO 1183-1測定。

【0125】 玻璃轉移溫度 T_g 藉由DSC方式(差分掃描熱量儀)以一Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Germany)依照DIN EN 61006測定。校正係經由錫及鉛的熔體發生溫度來實行的。在標準膠囊中秤出10 mg的物質。該量測係藉以加熱速率為20 K/min自-50°C至+200°C之3次加熱行程隨著後續以冷卻速率為320 K/min之冷卻來實行。冷卻藉由液態氮方式實行。所用的吹掃氣體為氮。在下表中記錄的數值各以第一加熱曲線的評估為基準，因為在量測程序中於高溫下樣品內的變化在檢查的反應性系統中可為在DSC中熱應力的結果。所測的玻璃轉移溫度 T_g 為在玻璃轉移步驟的一半高度的溫度。

【0126】 Shore硬度係依DIN 53505借助Zwick 3100 Shore硬度試驗機(得自Zwick, Germany)於23°C及50%空氣濕度下測量的。

【0127】 存在於該起始聚異氰酸酯類中的脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構之含量(mol%)由質子-去偶合的 ^{13}C NMR光譜的積分(在Bruker DPX-400儀器上記錄)來計算及各以存在的脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構之總和為基準。

【0128】 在HDI聚異氰酸酯之情況下，各個結構元素具有下述化學位移(以ppm)：脲二酮：157.1；異氰尿酸酯：148.4；脲甲酸酯：155.7及153.8，縮二脲：155.5；亞胺基噁二嗪二酮：147.8、144.3及135.3；噁二嗪三酮：147.8及143.9。

【0129】 IR光譜在得自Perkin Elmer, Inc.配備有ATR單元之Spectrum Two FT-IR光譜儀上記錄。

【0130】 透射率根據ASTM D1003利用Byk-Gardner霧度-加爾

(haze-gard)附設儀器在厚度4 mm的試樣上測量。

【0131】 變色係按照DIN 5033 Part 7在CM-5分光光度計上使用厚度4 mm試樣在8°的視角沒有光澤及以散射照明測量的。

【0132】 可萃取的異氰酸酯類在4 mm試樣粗粉碎成具有小於0.5 cm³體積的碎片之後測量。從這粉碎的碎片形式中取10 g及以50 ml的PA級甲苯萃取同時於23°C下攪拌歷經24小時時程。過濾萃取液及藉由GC/MS/EI測試之方式針對用於萃取的甲苯檢查可萃取的成份。由GC火焰離子化偵測器(FID)產生濃度數據；在GC中發現的化合物藉由MS光譜方式鑑定。注射體積為0.2 微升；使用供應商 Currenta GmbH & Co. OHG 的方法 2301-0291701-04D。

【0133】 本發明方法

【0134】 秤取100 g的起始聚異氰酸酯連同由0.177 g的乙酸鉀、0.475 g的[18]冠醚-6與3.115 g的二乙二醇構成的催化劑混合物（源自Sigma-Aldrich以PA級及依供應使用）至一聚丙烯杯子內，及以2750 rpm借助Speed-Mixer DAC 150 FVZ（得自Hauschild, Germany）均化1分鐘。秤取各個聚丙烯杯子之16 g的內容物至直徑6.3 cm及深度1 cm的鋁盤內，為了更好脫模，該鋁盤已事先以1%大豆卵磷脂 W250於乙酸乙基酯溶液擦拭及乾燥。如此充填的鋁盤在乾燥箱中於180°C下加熱15分鐘。在這些條件之下，三聚合反應在部分絕熱條件之下進行，如此使該「試樣」溫度短時間內比外部溫度提高至少10°C。在冷卻至室溫之後，脫模該試樣。獲得厚度約0.4 cm的試樣，其厚度朝向杯緣稍有增加。

【0135】 本發明及非本發明聚異氰尿酸酯塑膠均使用本發明方法。

【0136】 所用的全部聚異氰酸酯係源自Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany，及為商業上可取得的或在以易於取得的單體及催化劑的基礎上可藉專利文獻所述方法製備。

【0137】 起始化合物：

【0138】 本發明起始聚異氰酸酯A

【0139】 含有異氰尿酸酯基團之HDI聚異氰酸酯，按照EP-A 330 966的實施例11製備，與替代是所用催化劑溶劑為2-乙基己醇而非2-乙基己烷-1,3-二醇。於粗混合物的NCO含量為42%時藉添加二丁基磷酸酯停止反應。

隨後，藉薄-膜蒸餾於130°C溫度及0.2 mbar壓力下移除未轉換的HDI。

NCO含量： 23.0%

NCO官能度： 3.2

單體性HDI： 0.1%

黏度(23°C)： 1200 mPas

密度(20°C)： 1.17 g/cm³

寡聚性結構類型的分布：

異氰尿酸酯： 89.7 mol%

亞胺基噁二嗪二酮： 2.5 mol%

脲二酮： 2.7 mol%

脲甲酸酯： 5.1 mol%

【0140】 本發明起始聚異氰酸酯B

【0141】 含有異氰尿酸酯基團之HDI聚異氰酸酯，按照EP-A 330 966的實施例11製備。於粗混合物的NCO含量為40%時藉添加二丁基磷酸酯停止反應。隨後，藉薄-膜蒸餾於130°C溫度及0.2 mbar壓力下移除未轉換的HDI。

NCO含量： 21.8%

NCO官能度： 3.4

單體性HDI： 0.1%

黏度(23°C)： 3000 mPas

密度(20°C)： 1.17 g/cm³

寡聚性結構類型的分布：

異氰尿酸酯： 84.5 mol%

亞胺基噁二嗪二酮： 5.4 mol%

脲二酮： 2.9 mol%

脲甲酸酯： 7.2 mol%

【0142】 本發明起始聚異氰酸酯C

【0143】 異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，按照EP-A 0 003 765的實施例2製備，經三聚合降至一NCO含量為31.1%及藉薄-膜蒸餾於170°C/0.1 mbar下移除過量IPDI。此得到具有熔解範圍為100至110°C的幾乎無色固體樹脂之

異氰尿酸酯聚異氰酸酯。

NCO含量： 16.4%

NCO官能度： 3.3

單體性IPDI： 0.2%

【0144】 將70重量份的固體IPDI聚異氰尿酸酯粗粉碎及在N₂氛圍下於室溫下初始連同30重量份的起始聚異氰酸酯A1)一起裝填到反應容器中。為溶解固體樹脂及均化該混合物，它被加熱至100至140℃及攪拌直到獲得幾乎完全澄清溶液為止。隨後，將混合物冷卻至50℃及透過200 μ過濾器過濾。

NCO含量： 21.2%

NCO官能度： 3.2

單體性IPDI： 0.1%

單體性HDI： 0.1

寡聚性結構類型的分布：

異氰尿酸酯： 92.1 mol%

亞胺基噁二嗪二酮： 1.8 mol%

脲二酮： 1.9 mol%

脲甲酸酯： 4.2 mol%

【0145】 本發明起始聚異氰酸酯D

【0146】 所用的起始聚異氰酸酯D為一95重量%的起始異氰酸酯B與5重量%的六亞甲基二異氰酸酯(HDI)之混合物。

【0147】 本發明起始聚異氰酸酯E

【0148】 所用的起始異氰酸酯E為一90重量%的起始異氰酸酯B與10重量%的丁烷二醇之混合物。

【0149】 非本發明起始聚異氰酸酯F

【0150】 含有縮二脲基團之HDI聚異氰酸酯，按照EP-A 0 150 769之方法藉使8.2 mol的HDI與1.0 mol的水在0.05 mol的特戊酸酐(pivalic anhydride)存在下於125℃溫度下反應而製備。一到達NCO含量為36.6%時，藉薄-膜蒸餾於130℃溫度及0.2 mbar壓力下移除未轉換的HDI連同特戊酸酐。

NCO含量： 23.0%

NCO官能度： 3.2

單體性HDI： 0.4%

黏度(23°C)： 2,500 mPas

密度(20°C)： 1.13 g/cm³

寡聚性結構類型的分布：

縮二脲： 87.7 mol%

脲二酮： 12.3 mol%

【0151】 非本發明起始聚異氰酸酯G

【0152】 含有異氰尿酸酯及脲二酮基團之HDI聚異氰酸酯，按照EP-A 0 377 177的實施例1a)藉三丁基磷-催化的寡聚化反應製備，與替代是沒有使用2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇。於NCO含量為42%時停止反應，及藉薄-膜蒸餾於130°C溫度及0.2 mbar下移除未轉換的HDI。

NCO含量： 22.7%

NCO官能度： 2.2

單體性HDI： 0.3%

黏度(23°C)： 90 mPas

密度(20°C)： 1.13 g/cm³

寡聚性結構類型的分布：

異氰尿酸酯： 15.6 mol%

亞胺基噁二嗪二酮： 6.3 mol%

脲二酮： 78.1 mol%

【0153】 非本發明起始聚異氰酸酯H

【0154】 含有異氰尿酸酯及亞胺基噁二嗪二酮基團之HDI聚異氰酸酯，按照EP-A 0 962 455的實施例4製備，藉HDI的三聚合反應使用四丁基磷氫二氟化物於異丙醇/甲醇(2:1)之50%溶液作為催化劑。於粗混合物的NCO含量為43%時藉添加二丁基磷酸酯停止反應。隨後，藉薄-膜蒸餾於130°C溫度及0.2 mbar壓力下移除未轉換的HDI。

NCO含量： 23.4%

NCO官能度： 3.2

單體性HDI： 0.2%
黏度(23℃)： 700 mPas
密度(20℃)： 1.15 g/cm³
寡聚性結構類型的分布：
異氰尿酸酯： 49.9 mol%
亞胺基噁二嗪二酮： 45.3 mol%
脲二酮： 4.8 mol%

【0155】 非本發明起始聚異氰酸酯I
【0156】 所用的起始聚異氰酸酯I為六亞甲基二異氰酸酯(可得自 Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany as Desmodur H)。

【0157】 非本發明起始聚異氰酸酯J
【0158】 所用的起始聚異氰酸酯J為只含有胺甲酸酯結構之聚異氰酸酯(可得自Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany之Desmodur XP 2617)。

NCO含量： 12.5%
NCO官能度： 2.1
單體性HDI： < 0.5%
黏度(23℃)： 4250 mPas
密度(20℃)： 1.09 g/cm³
寡聚性結構類型的分布：
異氰尿酸酯： 0 mol%
胺甲酸酯： 100 mol%

【0159】 下表顯示所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠或以本發明(A-E)及非本發明(F-J)*起始聚異氰酸酯為基底的本發明方法之產物之特徵性質。

起 始 聚 異 氰 酸 酯	適 用 期 / [min]	密 度 [g/cm ³]	T _g [°C]	透射率[%]	L	a	b	硬度 Shore D	依 IR [%]之殘 留異氰酸酯	可萃取的異氰 酸 酯 類 (GC/MS) [%]	觀察/說明
A	>10	1.18	109	83	94	0.2	6.5	72	< 5%	0%	發現可萃取的分率 <

B	>10	1.19	106	83	96	0.1	5.9	73	< 5%	0%	0.3%及以來自所用的 三聚合反應催化劑之 GC/MS 光譜鑑定
C	>10	1.18	171	85	94	-0.4	5.8	87	< 10 %	0%	
D	>10	1.17	108	81	93	0.1	7.1	84	< 5%	0%	
E	>10	1.28	53	85	98	-0.1	4.0	82	< 5%	0%	
F*	>10	-	-	-	-	-	-	-	>20%	100%	維持液體，顯著黃化
G*	>10	-	-	-	-	-	-	-	>20%	100%	維持液體，顯著黃化
H*	>10	-	-	-	-	-	-	-	>20%	> 50%	維持凝膠狀/黏的-稍 微黃化
I*	<10	<0.5	-	-	-	-	-	-	-	> 5%	於 RT 混合之後反應立刻 起始，形成褐-黑色 變色的發泡體，與溫度 為高至 250°C 藉 IR 照 相機之方式測量
J*	>10	1.08	19	88	95	-7.2	25.3	38	< 5%	0%	具顯著黃化的很軟材 料

*比較實驗

【0160】 在表中的結果顯示以已由本發明方法製得的本發明起始聚異氰酸酯類A-E為基底的本發明聚異氰尿酸酯塑膠，相比於以非本發明起始聚異氰酸酯類F*-I*為基礎的非本發明產物，特性為低量的含有可萃取的異氰酸酯的成份。對於本發明起始聚異氰酸酯之加工，獲得重要適用期為超過10分鐘，及產生的聚異氰尿酸酯塑膠展現良好機械性質及熱穩定性，其指示大於50 Shore D的硬度及剛好40°C 以上的Tg，i.e.剛好室溫以上。得自本發明方法之本發明聚異氰尿酸酯塑膠，藉與由起始聚異氰酸酯類F*-J*製成的非本發明產品比較下，另外特性為在L*a*b*色距中b*值小於15及因此有所期望的可忽略的低變色性。

【0161】 非本發明產品，其保持液體，在反應期間分解及具有顯明的黃色或在未控制且不完全的方式下固化而得到具有小於1 g/cm³密度之發泡體，係完全不適用於所期望用於製造均一高品質固體。

專利申請案第 105112422 號

ROC Patent Appln. No. 105112422

修正部分無劃線之申請專利範圍中文本—附件(二)

Amended Claims in Chinese—Encl.(II)

(民國 109 年 02 月 14 日送呈)

(Submitted on February 14, 2020)

2020 年 02 月 14 日修正

申請專利範圍

- 1、一種製造由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體之方法，其包含下述步驟：
 - a) 提供聚異氰酸酯組成物A)其含有寡聚性聚異氰酸酯及低的單體性聚異氰酸酯，其中「低的單體性聚異氰酸酯」表示該聚異氰酸酯組成物A)具有不超過20重量%之單體性聚異氰酸酯含量且在此該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰尿酸酯結構含量為至少50 mol%，以存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自由脲二酮、異氰尿酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮(iminooxadiazinedione)及噁二嗪三酮結構之構成組群之寡聚性結構的總和為基準；
 - b) 催化性三聚合該聚異氰酸酯組成物A)，在此
 - (i) 於至少80°C的環境溫度下進行催化性三聚合反應；
 - (ii) 在小於2小時內進行催化性三聚合反應至少達到一轉換程度，其只最多20%的原本存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在；
 - (iii) 在準-絕熱條件下發生催化性三聚合反應，其特徵在於在至少一個交界處的材料溫度係高於環境溫度至少10°C。
- 2、根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於在催化性三聚合反應期間該材料溫度到達至少一溫度高於所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠的T_g。
- 3、根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於在小於1小時內進行催化性三聚合反應至少達到在步驟b)(ii)所指定的轉換程度。
- 4、根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於在步驟b)(ii)中指定的轉換程度為一轉換程度，其只最多10%的原本存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在。
- 5、根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該聚異氰酸酯組成物A)構成有至少80%以重量計之範圍，具有專有脂族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。

- 6、 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該寡聚性聚異氰酸酯係由形成自1,4-二異氰酸丁酯、1,5-二異氰酸戊酯、1,6-二異氰酸己酯、異佛爾酮二異氰酸酯或4,4'-二異氰酸二環己基甲酯或其混合物之一或多種寡聚性聚異氰酸酯類構成。
- 7、 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該聚異氰酸酯組成物A)及/或該寡聚性聚異氰酸酯具有2.0至5.0的平均NCO官能度。
- 8、 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該聚異氰酸酯組成物A)具有反應性異氰酸酯基團的含量為8%至28%以重量計，以該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。
- 9、 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中「低的單體性聚異氰酸酯」意指該聚異氰酸酯組成物A)具有單體性聚異氰酸酯類的含量係不超過5重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。
- 10、 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於在所獲得的聚異氰尿酸酯塑膠中的異氰尿酸酯結構的比率為至少20重量%，以該聚異氰尿酸酯塑膠的重量為基準。
- 11、 一種由聚異氰尿酸酯塑膠製成的固體，可根據申請專利範圍第1至10項中任一項之方法獲得。
- 12、 根據申請專利範圍第11項之固體，其特徵在於該聚異氰尿酸酯塑膠具有在L*a*b*色距中按照DIN 5033測定的b*值為小於15。
- 13、 根據申請專利範圍第11或12項之固體，其特徵在於該聚異氰尿酸酯塑膠具有大於1.00 g/cm³之密度。