



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202003448 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：108112900

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 12 日

(51) Int. Cl. :

C07C269/02 (2006.01)

C08G18/02 (2006.01)

C08G18/18 (2006.01)

C08G18/20 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08G18/72 (2006.01)

C08G18/73 (2006.01)

C08G18/76 (2006.01)

C08G18/79 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

(30) 優先權：2018/04/13

歐洲專利局

18167245.2

(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：麥森海墨 理查 MEISENHEIMER, RICHARD (DE)；海茲 保羅 HEINZ, PAUL (DE)；阿克坦 迪爾克 ACHTEN, DIRK (DE)；史特恩 法蘭克 斯特凡 STERN, FRANK-STEFAN (DE)

(74) 代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 42 頁

(54) 名稱

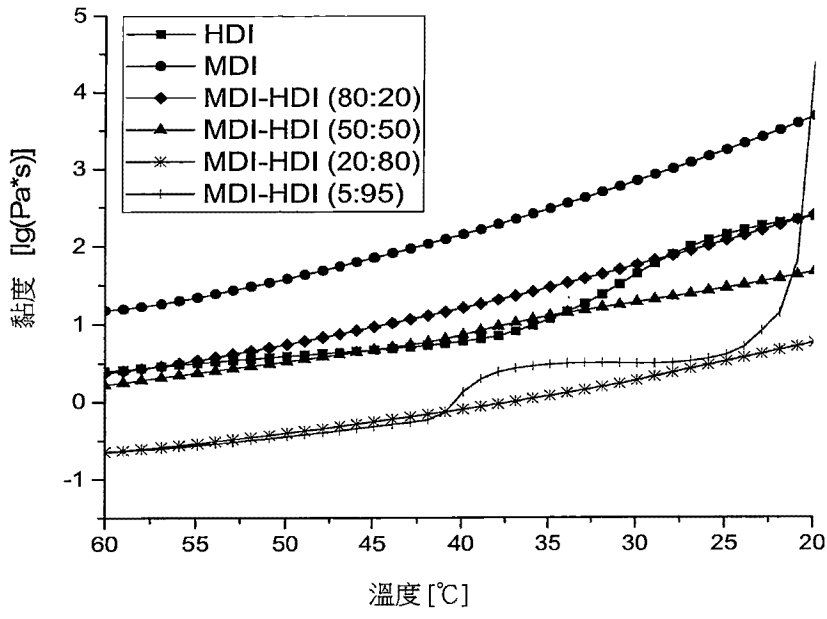
用於製造三聚異氰酸酯聚合物的胺催化劑之加成物

(57) 摘要

本發明關於三級胺之胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及脲加成物及其作為脂族性、環脂族性、芳脂族性或芳香族性鍵結的異氰酸酯基團彼此交聯的催化劑之用途。根據本發明的催化劑具有彼等為熱潛性的特殊優點。

The present invention relates to urethane, thiourethane and urea adducts of tertiary amines and the use thereof as catalysts for the crosslinking of aliphatically, cycloaliphatically, araliphatically or aromatically bonded isocyanate groups with one another. The catalysts according to the invention have the particular advantage that they are thermolatent.

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於製造三聚異氰酸酯聚合物的胺催化劑之加成物

【英文發明名稱】 ADDUCTS OF AMINE CATALYSTS FOR
PRODUCING ISOCYANURATE POLYMERS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於三級胺之胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及脲加成物及其作為脂族性、環脂族性、芳脂族性或芳香族性鍵結的異氰酸酯基團彼此交聯的催化劑之用途。根據本發明的催化劑具有彼等為熱潛性的特殊優點。

【先前技術】

【0002】 藉脂族性或環脂族性鍵結的異氰酸酯基團，亦即沒有硫醇、羥基或胺基基團的參與，的彼此交聯之三聚異氰酸酯塑膠之製造方法本身係已知的。先前亦已說明此類材料可用作為複合材料的聚合物基質。

【0003】 用於得到先前技術已知的PIR(剛性聚三聚異氰酸酯(polyisocyanurate)發泡體)的芳香族異氰酸酯的三聚反應的多數催化劑並不適用於反應性很低的脂族異氰酸酯的三聚反應的催化。於文獻中所述的催化劑或是反應性不足且於高溫下需長固化時間或者是過度反應性且無法使反應進行受控制。

【0004】 當芳香族異氰酸酯欲大程度轉化成其中希望快速開始反應的剛性發泡體及撓性發泡體，脂族異氰酸酯於漆料及黏著劑還有於封膠摻物(potting compounds)中主要用作為製造聚胺甲酸酯的交聯成分。在這些應用中較佳為允許長適用期的反應混合物及於升溫下短反應時間之催化劑。在芳香族異氰酸酯情況下因其高反應性只能透過使用額外抑制劑來達到長適用期。

【0005】 特別是在藉拉擠成型製造的包含三聚的脂族異氰酸酯的聚合物基質之複合材料中，有於室溫下與高速率加熱後具有長適用期的催化劑之需求。這方法常是連續使用並因而是特別經濟的複合材料製造方法。

【0006】 藉拉擠成型製造以在反應混合物中具有高比例的異氰酸酯基團與羥基、硫醇及胺基基團的脂族或環脂族聚異氰酸酯為基底的纖維-複合材料之方法尚未被公開揭示。諸如此方法要求一催化劑其於室溫下只顯示低催化活性－理想上無任一者－及於溫度升高後在該反應混合物中造成非常快速的異氰酸酯基團交聯。於室溫下低活性使該聚異氰酸酯與催化劑的反應混合物能長期儲存，並不會有聚異氰酸酯的初始交聯導致黏度增加而妨礙或致使無法進一步加工。還希望是在該催化劑活化後有高催化活性以達到高生產速度。因為在常用系統中所用的催化劑活化作用係藉加熱實現，一交聯異氰酸酯基團的催化劑同樣應可藉加熱來活化。這將提供了一種由催化劑與(環)脂族聚異氰酸酯所組成的系統其可在常用於拉擠成型的機器中加工而不需要大幅度調整所用的機器。

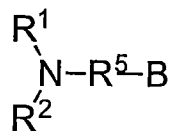
【0007】 已知利用由不飽和聚酯樹脂(UP樹脂)或環氧樹脂建構的聚合物基體製造複合材料之方法。亦已知用於製造這些材料之拉擠成型方法。UP樹脂的缺點是產生自存在的苯乙烯之嚴重氣味擴展。此外，通常無法充分發展諸如例如拉伸彈性模數或撓曲強度的機械性質。UP樹脂還具有非常低黏著性質。因為偏差對材料性質具有嚴重影響，環氧樹脂的缺點是環氧樹脂對硬化劑的比例必須非常精確觀察。兩種材料都不是永久耐候性。

【0008】 後公開的專利申請案PCT/EP2017/073276首次敘述一種以脂族聚異氰酸酯交聯為基礎的拉擠成型方法。這文獻還揭示了一種合適催化劑系統。然而，之中所述使用聚乙二醇導致聚合物基體有更差機械性質。而希望除了拉擠成型外的應用是具有甚至更長適用期但比已知系統於更低溫下仍能固化的系統。為了有助於加工，該樹脂的初始黏度還應盡可能低。

【0009】 藉本發明在申請專利範圍及此說明書中所揭示的具體實施可解決這問題。

【發明內容】

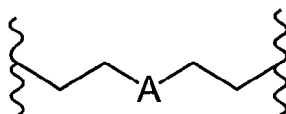
【0010】 在本發明的第一具體實施中關於一種一式(I)的化合物與一具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物



(I)

其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組；

R^5 為選自包括伸丙基、伸丁基、伸戊基及一式(II)基團構成之群組，較佳選自伸丁基及式(II)基；

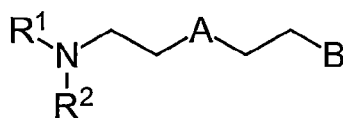


(II)

其中在式(II)中的A為選自包括O、S及 NR^3 構成之群組，其中 R^3 為選自包括H、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組，較佳地H及甲基；及

B獨立於A為選自包括OH、SH、 NHR^4 及 NH_2 構成之群組，其中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組，較佳地甲基。

【0011】 當 R^5 為式(II)基團時產生一式(III)的化合物



(III)

【圖式簡單說明】

【0012】 圖1顯示實例42的加成物於不同溫度下黏度。

【實施方式】

【0013】 式(I)化合物之較佳變體

【0014】 在本發明的較佳具體實施中 R^5 為式(II)的基團，其中A為 NR^3 及 R^3 為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組。適宜是當 R^3 為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^3 為甲基。

【0015】 在這具體實施的第一變體中B為OH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0016】 在這具體實施的第二變體中B為SH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0017】 在這具體實施的第三變體中B為 NHR^4 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。在這變體中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基。適宜是當 R^4 為H、甲基或乙基構成之群組。特別適宜是當 R^4 為甲基。

【0018】 在這具體實施的第四變體中B為 NH_2 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0019】 在這發明的進一步較佳具體實施中 R^5 為根據式(II)的基團，其中A為氧。

【0020】 在這具體實施的第一變體中B為OH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、

未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0021】 在這具體實施的第二變體中B為SH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0022】 在這具體實施的第三變體中B為NHR⁴與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。在這變體中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組。適宜是當 R^4 為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^4 為甲基。

【0023】 在這具體實施的第四變體中B為NH₂與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0024】 在這發明的又進一步較佳具體實施中 R^5 為根據式(II)的基團，其中A為硫。

【0025】 在這具體實施的第一變體中B為OH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0026】 在這具體實施的第二變體中B為SH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及

未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0027】 在這具體實施的第三變體中B為 NHR^4 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。在這變體中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組。適宜是當 R^4 為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^4 為甲基。

【0028】 在這具體實施的第四變體中B為 NH_2 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0029】 在這發明的又進一步較佳具體實施中 R^5 為伸丁基基團。

【0030】 在這具體實施的第一變體中B為OH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0031】 在這具體實施的第二變體中B為SH與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0032】 在這具體實施的第三變體中B為 NHR^4 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為甲基或乙

基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。在這變體中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組。適宜是當 R^4 為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^4 為甲基。

【0033】 在這具體實施的第四變體中B為 NH_2 與 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組。適宜是當 R^1 及 R^2 彼此獨立地為H、甲基或乙基。特別適宜是當 R^1 及 R^2 為甲基。

【0034】 在本發明內的研究內文中令人驚訝地已發現有利的是當上述化合物未如此加至一可交聯的聚異氰酸酯中。使用上述所定義式(I)化合物的一者的下述定義的加成物的一者具有結果是一聚異氰酸酯與催化劑的反應混合物(i)從一開始就展現更低黏度，(ii)相比於PCT/EP2017/073276已知系統情況下這反應混合物的黏度於低於 $50^\circ C$ 溫度下增加得更慢及(iii)於升溫下反應性更好。相比於UP及環氧樹脂，還有利於減少厭惡氣味。這有助於加工並具有可聚合組成物有可更長期使用的結果。

【0035】 上位術語“加成物”據了解為意指含具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之式(I)化合物之胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及脲加成物。特佳為胺甲酸酯加成物。當一異氰酸酯與定義於式(I)的化合物的官能基B反應時，形成根據本發明的加成物。當B為羥基基團時，形成胺甲酸酯加成物。當B為硫醇基團時，形成硫代胺甲酸酯加成物。並當B為 NH_2 或 NHR^4 時，形成脲加成物。在 R^1 及/或 R^2 為氫的範圍，同樣形成脲加成物。

【0036】 預期用於製造根據本發明加成物的異氰酸酯原則上包括所有異氰酸酯類。合適異氰酸酯的選用不侷限於具有脂族性、芳脂族性及環脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯。具有芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯同樣可用於其。還合適的是單體的及寡聚的聚異氰酸酯。因為合適的異氰酸酯必須包含至少一個異氰酸酯基團，單異氰酸酯同樣適用於製造根據本發明的加成物。更且可行的是使用任意帶有異氰酸酯的預聚物。

【0037】 在本發明的較佳具體實施中用於製造該加成物的異氰酸酯為選自包括MDI、TDI、XDI、TXDI、BDI、HDI、PDI、IPDI、寡聚的HDI、

寡聚的PDI及寡聚的IPDI、上述異氰酸酯的混合物及上述異氰酸酯的反應產物(這些反應產物反應至仍含有至少一個游離異氰酸酯基團的程度)構成之群組。

【0038】 若意欲減少熱潛性催化劑，適宜是施用一具有脂族性或環脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯，更佳地一具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯及又更佳地HDI。所述異氰酸酯可以是單體的或寡聚的形式。非常特佳是使用寡聚的脂族聚異氰酸酯，特別是寡聚的HDI。在本發明內的研究已證明脂族異氰酸酯與式(I)化合物的加成物在脂族與芳香族聚異氰酸酯交聯中都展現熱潛性行為。

【0039】 在本發明的較佳具體實施中該用於製造根據本發明加成物的異氰酸酯組成物含有至少20 莫耳%，較佳至少50 莫耳%，更佳至少70 莫耳%，又更佳至少80 莫耳%及最佳至少90 莫耳%的脂族性或環脂族性鍵結的異氰酸酯基團。特別適宜是當上述比率的異氰酸酯基團為脂族性鍵結的。非常特別適宜是當用於製造根據本發明加成物的異氰酸酯組成物含有至少95 莫耳%的脂族性鍵結的異氰酸酯基團，特別是作為HDI的組分。

【0040】 相比之下，若希望一催化劑達到很高反應速率時，適宜是施用含芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的加成物。這些異氰酸酯也可以是單體的或寡聚的形式。

【0041】 本發明內的研究令人驚訝地已證明以具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯與含芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯的混合物為基底的加成物具有有利性質。以一包含至少50 重量%含脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯與5 重量%至50 重量%含芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯的前述聚異氰酸酯物種混合物為基底之加成物具有於多數溫度下的黏度比一基於含脂族性鍵結的異氰酸酯基團的純粹聚異氰酸酯之加成物的黏度來得更低。同時這些加成物顯示增加的反應速率而於更低溫度下仍保持足夠適用期。因而，此類加成物由於它們低黏度而可易於被加工並不需要為了能夠快速反應而大量加到反應混合物中。

【0042】 因此，在特佳具體實施中，本發明關於一種一式(I)的化合物與至少一種具有至少一個脂族性鍵結的異氰酸酯基團的化合物及至少一種

具有至少一個芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的其他化合物之加成物，其中第一化合物構成至少50 重量%的用於製備該加成物的全部異氰酸酯及第二化合物構成5 重量%至50 重量%的用於製備該加成物的全部異氰酸酯。更佳是介於5：95至35：65 (芳香族異氰酸酯：脂族異氰酸酯)的重量比範圍。最佳是介於5：95至20：80 (芳香族異氰酸酯：脂族異氰酸酯)的重量比範圍。

【0043】較佳是以上給予百分比加總為至少90 重量%的用於製備該加成物的全部異氰酸酯，更佳地它們加總為至少98 重量%。以下本申請案揭示合適的含脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯。較佳為單體的HDI、單體的PDI、寡聚的HDI及寡聚的PDI。以下本申請案還揭示合適含芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯。較佳為MDI。

【0044】“上述異氰酸酯的反應產物”為藉所載的異氰酸酯之一與其他異氰酸酯、與胺、硫醇或醇或與胺、硫醇或醇和其他異氰酸酯的組合反應所形成的化合物。於此受關注的是不符合式(I)的胺、硫醇及醇。主要是本發明藉由其可與一式(I)化合物反應的手段該反應產物仍包含至少一個游離異氰酸酯基團並因而形成根據本發明的加成物。特佳作為反應產物為在下文更具體定義的帶有異氰酸酯的預聚物。

【0045】 加成物之製造

【0046】在根據本發明加成物的製造方法中，所用的異氰酸酯或所施用的異氰酸酯類的游離異氰酸酯基團與該式(I)化合物的化學計量較佳選擇以使得該官能基B對該存在的游離異氰酸酯基團之莫耳比為介於0.3：1.0至1.6：1.0，較佳介於0.9：1.0至1.4：1.0。

【0047】在本發明的特佳具體實施中該式(I)化合物中的全部異氰酸酯-反應性基團對該具有至少一個異氰酸酯基團的化合物的異氰酸酯基團之莫耳比為至少1.0：1.0及更佳介於1.0：1.0至1.4：1.0。這具體實施特徵在於該完成的加成物/該完成的催化劑組成物不再包含任何游離異氰酸酯基團。若在該完成的催化劑組成物存在未反應的異氰酸酯基團，該催化劑在儲存期間造成這些異氰酸酯基團彼此緩慢交聯並因而該催化劑組成物的黏度增加。若在完成的催化劑組成物中未反應的異氰酸酯基團量過高時，該黏度

增加會損及該催化劑組成物的可用性並甚至會導致它完全固化而使得該催化劑組成物與欲交聯的異氰酸酯之混合不可行。

【0048】 根據本發明加成物的製造方法可藉此項技術領域熟悉者已知的任意用於製造胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯或脲的方法來實現。特別有利是當此係藉緩慢混合該式(I)化合物與所用的異氰酸酯來實現時。該反應通常藉自動催化手段持續進行。沒有催化劑添加，該反應速率應是不足的，可運用已知的形成胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及脲的催化劑。

【0049】 在較佳具體實施中該異氰酸酯選擇性隨著冷卻而緩慢加至該催化劑中。

【0050】 在進一步較佳具體實施中異氰酸酯與催化劑於一選擇性冷卻靜態混合器或反應混合器中定量混合並於一選擇性冷卻反應管中反應。

【0051】 在進一步較佳具體實施中異氰酸酯與催化劑於一冷卻靜態混合器中定量混合及反應。

【0052】 適宜是當該催化劑與該異氰酸酯的反應係於不超過100°C，較佳不超過80°C，特佳不超過60°C及非常特佳不超過40°C的溫度下及較佳在保護氣體之下進行，因為這使其可以獲得最佳色號的產物。該溫度必須高於該特定異氰酸酯的凝固點(freezing point)及該反應較佳於最低溫度為0°C下實行。

【0053】 聚異氰酸酯

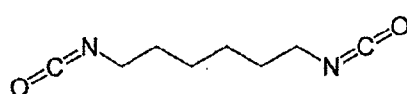
【0054】 在本申請案中該術語"聚異氰酸酯"據了解為意指任何包含平均至少1.8，較佳至少2.0及特佳2.1個異氰酸酯基團的化合物。相比下"單異氰酸酯"據了解為意指一每分子具有平均不超過1.6個異氰酸酯基團的化合物，特別是每分子只具有一個異氰酸酯基團。

【0055】 在本申請案中該術語"聚異氰酸酯類"係指都有單體的及/或寡聚的聚異氰酸酯。然而，對了解本發明的多項方向，重要是單體的二異氰酸酯與寡聚的聚異氰酸酯之間的區分。在此本申請案中提及的"寡聚的聚異氰酸酯"，這意指由至少二個單體的二異氰酸酯分子形成的聚異氰酸酯，i.e.構成有或含有一由至少二個單體的二異氰酸酯分子所形成的反應產物的化合物。

【0056】 寡聚的異氰酸酯

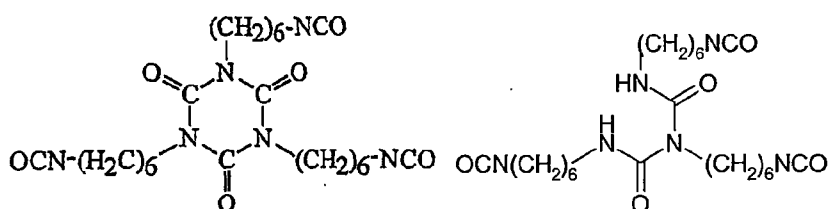
【0057】 寡聚的異氰酸酯係藉單體的異氰酸酯的"改質作用"獲得的。"改質作用"據了解為意指欲得到具有脲二酮、三聚異氰酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構的寡聚的聚異氰酸酯之單體的二異氰酸酯的反應。較佳使用作為製造寡聚的異氰酸酯的反應物為二異氰酸酯。

【0058】 因此例如六亞甲基二異氰酸酯(HDI)為一"單體的二異氰酸酯"，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

【0059】 相比之下，仍具有至少二個異氰酸酯基團的至少二個HDI分子的反應產物在本發明內文中為"寡聚的聚異氰酸酯"。由此類"寡聚的聚異氰酸酯"的單體HDI代表物進行包括例如HDI三聚異氰酸酯及各自由三個單體HDI單元建構的HDI縮二脲：



HDI 三聚異氰酸酯

HDI 縮二脲

(理想化的結構式)

【0060】 具有脲二酮、三聚異氰酸酯、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的聚異氰酸酯的製造方法敘述，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。

【0061】特別適宜是當在下文定義的單體的異氰酸酯被用作為改質作用的起始材料。

【0062】根據本發明的可聚合組成物可含有以任何所需混合比例的寡聚的與聚合的聚異氰酸酯。對工業安全理由，適宜是原則上予以可聚合組成物它的聚異氰酸酯成分，i.e.在所述組成物中存在的全部聚異氰酸酯全體，由至少90重量%，較佳至少95重量%及更佳至少98重量%程度的寡聚的聚異氰酸酯構成。然而，若需要，例如用於減少可聚合組成物的黏度，該聚異氰酸酯成分還可含有至多20重量%或較佳至多50重量%的單體的聚異氰酸酯。

【0063】具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯

【0064】在具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯中全部異氰酸酯基團係鍵結至開放碳鏈的部分碳原子上。此在一或多個位置處可為不飽和的。該脂族性鍵結的異氰酸酯基團或—在聚異氰酸酯情況下—該脂族性鍵結的異氰酸酯基團較佳被鍵結於該碳鏈的終端碳原子處。

【0065】根據本發明特別合適的具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯為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及1,10-二異氰酸酯基癸烷。

【0066】具有環脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯

【0067】在一具有環脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯中全部異氰酸酯基團係鍵結至一封閉碳原子環的部分碳原子上。這環於一或多個位置處可為不飽和的，條件是存在雙鍵不會造成芳香族特徵。

【0068】根據本發明特別合適的具有環脂族性鍵結的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯為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)降莢烷(NBDI)、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'-雙(環己基)、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基-1,1'-雙(環己基)、4,4'-二異氰酸酯基-2,2',5,5'-四甲基-1,1'-雙(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及1,3-二甲基-5,7-二異氰酸酯基金剛烷。

【0069】 具有芳脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯

【0070】 在一具有芳脂族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯中全部異氰酸酯基團係鍵結至逐個鍵結至芳香環的亞甲基基團上。

【0071】 根據本發明特別合適的具有脂族性鍵結的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯為1,3-及1,4-雙(異氰酸酯基甲基)苯(伸二甲苯基二異氰酸酯；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。

【0072】 根據本發明該可聚合組成物可含有上述以單體的及/或寡聚的形式的異氰酸酯之任何所需混合物。

【0073】 具有芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯

【0074】 在一具有芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯中全部異氰酸酯基團係直接鍵結至一芳香環的部分碳原子上。

【0075】 根據本發明特別合適的具有芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的異氰酸酯為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)及1,5-二異氰酸酯基萘。

【0076】 單異氰酸酯

【0077】 根據本發明特別合適的單異氰酸酯較佳為選自包括異氰酸正丁基酯、異氰酸正戊基酯、異氰酸正己基酯、異氰酸正庚基酯、異氰酸正辛基酯、異氰酸十一烷基酯、異氰酸十二烷基酯、異氰酸十四烷基酯、異氰酸十六烷基酯、異氰酸硬脂酯(stearyl isocyanate)、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、異氰酸甲基苄基酯、異氰酸甲基酯、異氰酸(三甲基矽基)酯、異氰酸1-萘基酯、異氰

酸3-甲基-2-丁基酯、異氰酸1-(4-甲氧基苯基)乙基酯、異氰酸1-(3-甲氧基苯基)乙基酯、異氰酸1-苯基丙基酯、異氰酸2-辛基酯、異氰酸2-庚基酯、異氰酸4-丁基-2-甲基苯基酯、異氰酸3-(三乙氧基矽基)丙基酯、異氰酸2-苄氧基環己基酯、異氰酸1-(4-氯苯基)乙基酯、異氰酸2-壬基酯、異氰酸1-(4-溴苯基)乙基酯、異氰酸2,1,3-苯並噻二唑-4-基酯、異氰酸對-苯基偶氮苯基酯、異氰酸苯基酯、異氰酸乙基酯、異氰酸氯磺醯基酯、異氰酸烯丙基酯、異氰酸苄基酯、異氰酸丙基酯、異氰酸異丙基酯、異氰酸糠基酯、異氰酸丙基酯、異氰酸十八烷基酯、異氰酸三氯乙醯基酯、異氰酸苄醯基酯、異氰酸苯乙基酯、異氰酸p-甲苯基酯、異氰酸鄰-甲苯基酯、異氰酸間-甲苯基酯、異氰酸3,4-二甲氧基苯基酯、異氰酸2,4-二甲氧基苯基酯、異氰酸3,5-二甲氧基苯基酯、異氰酸2,5-二甲氧基苯基酯、異氰酸tert-丁基酯、異氰酸3,5-二甲基苯基酯、異氰酸2,6-二甲基苯基酯、異氰酸4-乙基苯基酯、異氰酸4-甲基苄基酯、異氰酸2-甲基苄基酯、異氰酸3-甲基苄基酯、異氰酸4-甲氧基苯基酯、異氰酸4-tert-丁基苯基酯、異氰酸2-甲氧基苯基酯、異氰酸3,4,5-三甲氧基苯基酯、異氰酸2,4-二甲氧基苄基酯、異氰酸4-苯基丁基酯、異氰酸4-乙基苯乙基酯、異氰酸4-甲氧基苄基酯、異氰酸苯磺醯基酯、異氰酸2-甲氧基苄基酯、異氰酸3-乙氧基苯基酯、異氰酸3-甲氧基苄基酯、異氰酸2,2-二苯基乙基酯、異氰酸1,1,3,3-四甲基丁基酯、異氰酸2-乙基己基酯、異氰酸4-聯苯基酯、異氰酸3-苯基丙基酯、異氰酸2,3-二甲氧基苯乙基酯、異氰酸癸基酯、異氰酸環己烷甲基酯、異氰酸3,4-亞甲二氧基苯乙基酯、異氰酸3,4-二甲氧基苯乙基酯、異氰酸5-苄基酯、異氰酸環庚基酯、異氰酸2-苯基環丙基酯、異氰酸1-環己基乙基酯、異氰酸4-硝基苯基酯、異氰酸1-金剛烷基酯、異氰酸2-硝基苯基酯、異氰酸3-硝基苯基酯、吡啶-3-異氰酸酯、異氰酸氯乙醯基酯、異氰酸2,6-二異丙基苯基酯、異氰酸十六烷基酯、異氰酸4-乙醯基苯基酯、異氰酸4-苯氧基苯基酯、異氰酸4-戊基苯基酯、異氰酸3-苯氧基苯基酯、異氰酸p-甲苯磺醯基酯、異氰酸2-氯乙基酯、異氰酸2-溴苯基酯、異氰酸3-氯苯基酯、異氰酸2-氯苯基酯、異氰酸4-溴苯基酯、異氰酸4-氯苯基酯、異氰酸2-萘基酯、異氰酸4-氟苯

基酯、異氰酸2-溴乙基酯、異氰酸4-氰基苯基酯、異氰酸3,4-二氯苯基酯、異氰酸2,3,4-三氟苯基酯、異氰酸3-氰基苯基酯、異氰酸2,6-二氯苯基酯、異氰酸二乙氧基膦基(phosphinyl)酯、異氰酸2,4-二氯苯基酯、異氰酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十七氟癸基酯、異氰酸4-氟苄基酯、異氰酸2-氟苯基酯、異氰酸3-氯丙基酯、異氰酸3-氟苯基酯、異氰酸4-碘苯基酯、異氰酸3,5-二氯苯基酯、異氰酸4-氯苯磺醯基酯、異氰酸2,4,6-三溴苯基酯、異氰酸2-碘苯基酯、異氰酸3,4-二氟苯基酯、異氰酸3-溴苯基酯、異氰酸2,4-二氯苄基酯、異氰酸2,5-二氟苯基酯、異氰酸2-苄基苯基酯、異氰酸2-氟苄基酯、異氰酸4-氟苄基酯、異氰酸五氟苯基酯、異氰酸2,4-二氯苄基酯、異氰酸4-氯苄基酯、異氰酸二苯基甲基酯、異氰酸三丁基錫酯、異氰酸2-氯苯磺醯基酯、異氰酸2-氯苄基酯、異氰酸3,3-二苯基丙基酯、異氰酸3,4,5-三甲氧基苄基酯、異氰酸3-氯苄基酯、異氰酸3-氟苄基酯、異氰酸2,6-二氟苯基酯、異氰酸3-碘苯基酯、異氰酸2,4-二氟苯基酯、異氰酸2-氰基苯基酯、異氰酸2-氟苄基酯、異氰酸2-噻吩基酯、異氰酸3,4-二氯苄基酯、異氰酸3,4-二氯苄基酯、異氰酸4-苄基苯基酯、異氰酸4-溴苄基酯、異氰酸4-氟苄基磺醯基酯、mPEG5K 異氰酸酯、異氰酸3,5-二甲基異噁唑-4-基酯、異氰酸2-甲氧基-5-甲基苯基酯、異氰酸2-(4-聯苯基)乙基酯、異氰酸2-乙基-6-甲基苯基酯、異氰酸2-甲基-5-苯基-3-呋喃基酯、異氰酸1-(1-萘基)乙基酯、異氰酸3,4-(亞甲基二氧基)苯基酯、異氰酸2,3-二氫-1-苯並呋喃-5-基酯、異氰酸4-甲氧基-2-硝基苯基酯、異氰酸3,5-雙(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-(馬來醯亞胺)苯基酯、異氰酸4-(二甲基胺基)苯基酯、異氰酸3-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-(氯磺醯基)苯基酯、異氰酸3-異丙烯基- α,α -二甲基苄基酯、異氰酸3-氯-4-甲基苯基酯、異氰酸4-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸2-(三氟甲基)苯基酯、4,4'-氧基雙(苯基異氰酸酯)、異氰酸4-(氯甲基)苯基酯、異氰酸4-氯-3-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸9H-蒽-2-基酯、異氰酸2-(氯甲基)苯基酯、異氰酸2-氟-5-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸2-氟-3-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-(苄氧基)苯基酯、異氰酸4-氟-3-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-氟-3-甲基苯基酯、異氰酸3-氟-5-(三氟甲基)苯基酯、異

氰酸4-氯-2-氟苯基酯、異氰酸5-氟-2-甲基苯基酯、異氰酸2,3-二甲基-6-硝基苯基酯、異氰酸2-(三氟甲氧基)苯基酯、異氰酸2-氟-5-甲基苯基酯、異氰酸4-(二氟甲氧基)苯基酯、異氰酸4-甲基-2-硝基苯基酯、異氰酸3-氟-2-甲基苯基酯、異氰酸4-(三氟甲基硫基)苯基酯、異氰酸4-氟-2-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸1-(4-氟苯基)乙基酯、異氰酸1-苯並苯硫基-5-基酯、異氰酸2-(二氟甲氧基)苯基酯、異氰酸2-(噻吩-2-基)乙基酯、異氰酸2-溴-4,6-二氟苯基酯、異氰酸2-氯-4,6-二甲基苯基酯、異氰酸2-氯-4-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸2-氯-4-(三氟甲基硫基)苯基酯、異氰酸2-氯-5-甲基苯基酯、異氰酸2-氟-4-碘苯基酯、異氰酸3-溴-2,4,6-三甲基苯基酯、異氰酸3-氯-2-氟苯基酯、異氰酸3-氯-2-甲基苯基酯、異氰酸4-(三氟甲基)苄基酯、異氰酸4-溴-2,6-二氟苯基酯、異氰酸4-溴-2,6-二甲基苯基酯、異氰酸4-溴-2-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-溴-2-氯-6-甲基苯基酯、異氰酸4-溴-2-氯-6-甲基苯基酯、異氰酸4-溴-2-乙基苯基酯、異氰酸4-氯-2-苯氧基苯基酯、異氰酸4-乙氧基-2-硝基苯基酯、異氰酸4-氟-2-硝基苯基酯、異氰酸5-氯-2-甲基苯基酯、異氰酸5-氯-2-苯氧基苯基酯、異氰酸5-甲基-2-硝基苯基酯、異氰酸5-苯基-2-噻吩基酯、異氰酸6-氟-4H-1,3-苯並二噁因(benzodioxin)-8-基酯、異氰酸9H-茚-9-基酯、異氰酸苄基酯、異氰酸乙基酯、異氰酸三氯乙醯基酯、異氰酸1-苯基乙基酯、異氰酸乙基甲酸酯、異氰酸酯基磷醯二氯化物、甲基丙烯酸2-異氰酸酯基乙基酯、3-異氰酸酯基-4-甲氧基聯苯、異氰酸2,4,6-三氯苯基酯、異氰酸三苯基矽基酯、異氰酸2,6-二溴-4-乙基苯基酯、異氰酸2-氯-4-硝基苯基酯、異氰酸2-tert-丁基-6-甲基苯基酯、4,4'-亞甲基雙(2-氯苯基異氰酸酯)、異氰酸4,5-二甲基-2-硝基苯基酯、異氰酸4-氯-2-(三氟甲基)苯基酯、異氰酸4-氯-2-硝基苯基酯、1-異氰酸酯基-2,3-二甲氧基苯、3-異氰酸酯基戊烷、異氰酸酯基環丁烷、異氰酸酯基(甲氧基)甲烷、乙基(4-異氰酸酯基苯基)乙酸酯、乙基4-(異氰酸酯基甲基)環己烷羧酸酯、1,1-二甲氧基-2-異氰酸酯基乙烷、1-氯-3-氟-2-異氰酸酯基苯、異氰酸2-氯-3-氟苯基酯、2-異氰酸酯基-3-甲基丁酸甲基酯、2-異氰酸酯基-5-甲基苯並腈、5-氯-2-異氰酸酯基苯並腈、5-乙基-2-異氰酸酯基苯並腈、6-異氰酸

酯基己酸甲基酯、2-異氰酸酯基對苯二甲酸二甲基酯、2-異氰酸酯基-4-甲基戊酸乙基酯、2-異氰酸酯基-4-(甲基硫烷基)丁酸甲基酯、2-異氰酸酯基-4-甲基戊酸甲基酯、異氰酸酯基乙酸乙基酯、異氰酸酯基甲酸苯基酯、4-異氰酸酯基苯甲酸甲基酯、3-異氰酸酯基苯甲酸甲基酯、異氰酸酯基甲酸甲基酯、5-異氰酸酯基間苯二甲酸二甲基酯及此類單異氰酸酯的任意所需混合物構成之群組。

【0078】 硫代異氰酸酯同樣合適。較佳的硫代異氰酸酯為選自包括異硫代氰酸4-氟苄基酯、二異硫代氰酸二丁基錫酯、異硫代氰酸2,6-二氟苄基酯、異硫代氰酸3-氰基苄基酯、異硫代氰酸3-硝基苄基酯及異氰酸苄基酯構成之群組。

【0079】 特別適宜係予以單異氰酸酯選自包括異氰酸環己基酯、異氰酸苄基酯、異氰酸十八烷基酯及異氰酸己基酯構成之群組。

【0080】 同樣合適是藉在上文所述的單體的異氰酸酯之改質作用獲得的單-或聚異氰酸酯。

【0081】 預聚物

【0082】 適用於根據本發明加成物製造方法的帶有異氰酸酯的預聚物為藉由醇、胺或硫醇與聚異氰酸酯的反應獲得。必須存在莫耳過量的異氰酸酯基團與異氰酸酯-反應性基團。

【0083】 合適的醇為單-或多元單體的醇，較佳選自包括己醇、丁烷二醇構成之群組。

【0084】 由先前技術已知的聚醚二醇及聚碳酸酯二醇亦適用於製造根據本發明的加成物。

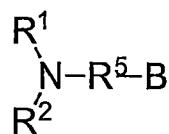
【0085】 較佳作為該帶有異氰酸酯的預聚物之製造方法的異氰酸酯為以單體形式的HDI、寡聚的HDI及其混合物。

【0086】 可聚合組成物

【0087】 在進一步具體實施中本發明關於一種可聚合組成物含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團；及

- b) 至少一種根據式(I)化合物與具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物



(I)

其中R¹及R²彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組；

R⁵為選自包括伸丙基、伸丁基、伸戊基及如上文所定義的式(II)基團構成之群組；

其中在式(II)中的A為選自包括O、S及NR³構成之群組，其中R³為選自包括H、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組，較佳地H及甲基；及

B獨立於A為選自包括OH、SH、NHR⁴及NH₂構成之群組，其中R⁴為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組，較佳地甲基；

其中在可聚合組成物中異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的比例為至少2：1。

【0088】 上文予以根據本發明加成物的全部定義還適用於這具體實施。

【0089】 在本申請案中該可聚合組成物中存在的全部單體的及寡聚的聚異氰酸酯全體還指稱為該可聚合組成物的“聚異氰酸酯成分”。

【0090】 “可聚合組成物”為含有至少上述定義之成分的組成物並可經固化以藉存在於該組成物的游離異氰酸酯基團的交聯而得到聚合物。該式(I)化合物的加成物作為引起該異氰酸酯基團交聯之催化劑。

【0091】 這至少二個異氰酸酯基團的交聯較佳形成三聚異氰酸酯及/或脲二酮基團。主要形成三聚異氰酸酯基團，及脲二酮基團只是副產物。針對形成三聚異氰酸酯基團的程度，適宜是當形成的每個三聚異氰酸酯基團使三個異氰酸酯基團交聯。

【0092】該式(I)化合物的加成物一方面對該至少一種具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組異氰酸酯基團的聚異氰酸酯之量比，另一方面選擇以使得其於介於80°C至250°C溫度下可以在不超過一小時內交聯至少80%存在的游離異氰酸酯基團。這條件較佳滿足當該式(I)化合物對存在於該可聚合組成物中的聚異氰酸酯全體之重量比為介於1：1000至1：20，更佳介於1：500至1：20，又更佳介於1：400至1：20，最佳介於1：300至1：20。上述重量比的計算只使用由該式(I)化合物構成的加成物的重量分率。

【0093】較佳至少80%，更佳至少90%，又更佳至少95%及特佳至少98%的存在於該可聚合組成物中的異氰酸酯基團為脂族性及/或環脂族性鍵結的。

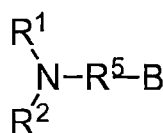
【0094】特別適宜是當該可聚合組成物的聚異氰酸酯成分由至少80重量%程度的至少一種選自包括單體的HDI、寡聚的HDI、單體的PDI、寡聚的PDI、單體的IPDI及寡聚的IPDI構成群組的聚異氰酸酯構成。非常特別適宜是當由至少90重量%程度的至少一種上述聚異氰酸酯構成。

【0095】在該可聚合組成物中的異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的莫耳比為較佳至少5：1及更佳至少10：1。在本申請案內文中"異氰酸酯-反應性基團"據了解為意指羥基基團、硫醇基團及一級與二級胺的胺基基團。

【0096】套組

【0097】在又進一步具體實施中本發明關於一種可聚合組成物，含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團；及
- b) 至少一種根據式(I)化合物與一具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物。



(I)

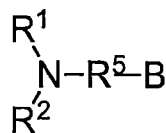
【0098】該式(I)化合物的基團及該加成物的建構如上文定義。

【0099】存在二種成分作為套組意指二成分一起存在但於分開容器中。在較佳具體實施中該套組另含有一說明根據本發明用途的使用者手冊。適宜是當該套組含有成分b)以一用量其適用於介於80°C至250°C溫度下不超過10分鐘交聯至少80%的存在於該套組中的異氰酸酯成分。

【0100】存在於根據本發明套組中的聚異氰酸酯相應於上述定義的可聚合組成物中的“聚異氰酸酯成分”。由彼提供的所有定義因而還適用於存在於該套組中的聚異氰酸酯。

【0101】用途

【0102】本發明還關於至少一種如上定義的式(I)化合物與具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物之用途，



(I)

用於交聯至少二個選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團。

【0103】上述該可聚合組成物所論述的所有定義還適用於此具體實施，除非另有明確定義。

【0104】當至少二個選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團之交聯形成三聚異氰酸酯基團時較佳。

【0105】在特佳具體實施中該式(I)的化合物的加成物用作為一熱潛性催化劑。

【0106】特別適宜係予以使用至少二個脂族性及/或環脂族性鍵結的異氰酸酯基團。非常特別適宜是當存在於至少一種選自包括HDI、PDI、IPDI、寡聚的HDI、寡聚的PDI及寡聚的IPDI構成群組的化合物中的異氰酸酯基團係彼此交聯的。

【0107】根據本發明用途較佳產生一高度交聯的聚合物。在本發明內文中化學上高度交聯的聚合物據了解為意指彼等具有平均化學網絡弧長(chemical network arc length)Mc為不超過1000克/莫耳，較佳不超過500克/莫耳。

耳，特佳不超過400克/莫耳及非常特佳地300克/莫耳。平均網絡弧長係定義為在一聚合物網絡中的節點之間的數目-平均莫耳質量。

【0108】 平均網絡弧長及交聯密度可根據HERMANS-FLORY-WALL方法於合適溶劑中經由潤脹量測或藉於熔體中依於低頻率下線性-彈性範圍的彈性模量量測來計算，亦見於John d. Ferry: Viscoelastic properties of Polymers 3rd Edition, 1980。

【0109】 網絡弧長較佳藉流變量測來測定。

【0110】 在本發明內文中高度交聯的材料據了解還意指彼等在熔體中具有儲存剪切模數測得之至少 3×10^6 Pa，較佳至少 5×10^6 Pa及非常特佳至少 8×10^6 Pa的線性範圍。

【0111】 使用作為熱潛性催化劑特徵在於該催化劑與該欲交聯的異氰酸酯混合及因此所形成的反應混合物初始於其催化劑顯示沒有顯著催化活性的溫度下儲存。該溫度隨後提高至一於其催化劑是活性之值，因此開始交聯反應。儲存較佳於不超過 40°C ，更佳不超過 30°C 的溫度下進行。測量儲存期間以使得該反應混合物的黏度在整個這時期以不超過200%增加。於 30°C 的儲存溫度下這較佳為30分鐘至5日期間，更佳為30分鐘至24小時。欲活化該催化劑，該溫度提高到 50°C 至 250°C ，較佳到 80°C 至 250°C 及更佳到 120°C 至 250°C 。

【0112】 本發明進一步關於一種如上文定義的可聚合組成物或如上文定義的套組用於製造聚合物之用途。

【0113】 所述聚合物較佳為複合材料的基質材料。特佳為高度填充的複合材料之基質材料。

【0114】 術語"複合材料"為此項技術領域熟悉者熟知的及原則上涉及其中填料嵌入基體的材料。根據本發明這基體為一藉存在於該聚異氰酸酯成分a)中的異氰酸酯基團交聯所形成的聚合物。

【0115】 填料可為此項技術領域熟悉者已知的任意有機或無機填料。它可具有任何所需幾何形狀。然而，較佳為纖維狀有機或無機填料。

【0116】纖維狀填料的縱橫比(aspect ratio)為大於1000，較佳大於5000，更佳大於10 000及最佳大於50 000。該縱橫比定義為纖維的長度除以直徑。

【0117】當符合上述定義的縱橫比時，該纖維狀填料較佳具有一最小長度為1公尺，特佳地50公尺及非常特佳地100公尺。

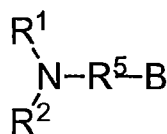
【0118】較佳的無機纖維為玻璃纖維、玄武岩(basalt)纖維、硼纖維、陶瓷纖維、晶鬚、矽石纖維及金屬強化纖維。較佳的有機纖維為芳醯胺纖維、碳纖維、碳奈米管、聚酯纖維、耐隆纖維及Plexi玻璃纖維。較佳的天然纖維為亞麻纖維、麻纖維、木纖維、纖維素纖維及劍麻纖維。

【0119】在該複合材料中填料與聚合物基體的比率比說明為填料荷重(filler loading)。高度填充的系統特點為該填料的重量分率為介於50重量%至90重量%，較佳介於60重量%至85重量%及又更佳介於70重量%至85重量%。

【0120】方法

【0121】在又進一步具體實施中本發明關於一種製造聚合物之方法，含有下述步驟

- a) 混合至少一種具有選自包括脂族性、環脂族性、芳香族性及芳脂族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯與至少一種式(I)化合物和一具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物；



(I)

- b) 藉提高到至少 50°C溫度下固化在方法步驟a)獲得的可聚合組成物，

其中在方法步驟b)開始時在該可聚合組成物中的異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的比例為至少2：1。

【0122】根據本發明可施用的全部聚異氰酸酯的定義，式(I)化合物的基團及上文予以的式(I)化合物的加成物結構還適用於這些具體實施。

【0123】 在方法步驟a)中該成分之交聯可使用此項技術領域熟悉者已知的任意合適方法來實現。方法步驟a)較佳於不超過40°C溫度下實行。於方法步驟a)結束時存在一反應混合物其相應於本申請案開始時所揭示的可聚合組成物。依此，當視為獨立時，方法步驟a)揭示一種提供根據本發明可聚合組成物之方法。

【0124】 上文相關聯的可聚合組成物中敘述該適量比的成分。在該可聚合組成物中的異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的比例特別是至少5:1及更佳至少10:1。術語“異氰酸酯-反應性基團”據了解為意指羥基、硫醇及胺基基團。

【0125】 因為該式(I)化合物及其加成物為熱潛性催化劑，方法步驟b)較佳藉提升該可聚合組成物的溫度來起始。整個總方法步驟b)期間較佳還保持該升溫下。適宜是當在方法步驟b)全體期間保持溫度於至少50°C。方法步驟b)期間的溫度更佳為介於50°C至250°C，又更佳介於80°C至250°C及最佳介於120°C至250°C。

【0126】 因為該式(I)化合物及它的加成物於至多30°C溫度下顯示不顯著的催化活性，在方法步驟a)中獲得的可聚合組成物可在方法步驟b)開始之前儲存至少30分鐘，較佳至少1小時及更佳至少3小時，同時符合這溫度限制而其黏度不會以超過200%增加。這儲存可具有一至多24小時持續期間。當使用具有脂族及/或環脂族異氰酸酯的加成物時，這儲存還可於至多40°C溫度下進行。

【0127】 該可聚合組成物的“固化”係藉存在於該聚異氰酸酯中的異氰酸酯基團之交聯來實現的。這形成一固體聚合物網絡。因為該式(I)化合物及它的加成物尤其是催化三聚異氰酸酯基團的形成作用，適宜是當形成三聚異氰酸酯基團及到至少80 莫耳%程度時同時在固化期間所形成的脲二酮、胺甲酸酯、脲甲酸酯、脲、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及噁二嗪三酮結構為低於20 莫耳%。

【0128】 完成方法步驟b)時，該液體可聚合組成物已形成保有形狀而沒有諸如鑄造模具的外部支撐之固體。這較佳情況是當至少75%，更佳至少80%，又更佳至少85%及最佳至少90%的存在於該可聚合組成物中的異氰酸

酯基團於方法步驟b)開始時已經消耗掉。於介於80°C至250°C溫度下這狀態較佳在不超過20分鐘達到。

【0129】當意欲製造該複合材料時，於方法步驟b)開始時該可聚合組成物必須含有一填料。所述填料可以各種方式引入該可聚合組成物內。於方法步驟a)結束時如存在的可聚合組成物可與該填料混合。然而，一具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯在它施用於方法步驟a)之前，還可初始與該填料混合。合適填料說明於上文中。方法步驟b)因此得到一複合材料其中該經固化的反應混合物形成一其中已嵌入填料的聚合物基體。

【0130】在本發明的較佳具體實施中該填料為纖維狀填料，其選自由下列組成之群組：玻璃纖維、玄武岩纖維、碳纖維及其混合物。該纖維可為鬆散形式，還可以是此項技術領域熟悉者已知業經編織或針織以形成墊子或瓦磚的任意形式。適宜是當低於50重量%，更佳低於35重量%，又更佳低於20重量%及最佳低於10重量%的所用纖維係以墊子或瓦磚形式。

【0131】在本發明的特佳具體實施中根據本發明用於製造複合材料之方法為一種拉擠成型方法。

【0132】拉擠成型為一用於製作纖維強化的塑膠型材(plastics profiles)之連續製造方法。拉擠成型系統的基礎建構由纖維架、纖維引導用的裝置、浸漬設施、固化模具、往復牽引裝置及切割單元構成。

【0133】粗紗捲軸儲存於該纖維架中。從該纖維架，該纖維粗紗經由纖維導引器引導至該浸漬設施此處該纖維用得自方法步驟a)的反應混合物潤濕。該纖維通常已根據後續所需型材外形經由纖維導引器或者是浸漬設施來排列或預-儲存。特別合適是同時符合以上定義的縱橫比的纖維具有最小長度為至少50公尺。

【0134】若需要的話為了優化所需用途的機械性質，還可以將墊子、織物、NCFs或非織物整合到該方法內。在拉擠成型方法內文中用該反應混合物浸漬該纖維可藉此項技術領域熟悉者已知的任意方法來實現。

【0135】樹脂-浸漬的纖維隨後通過該賦予形狀的固化模具此處欲形成聚合物(基質)的樹脂的反應性基團交聯係藉升溫來實現的。此為方法的方

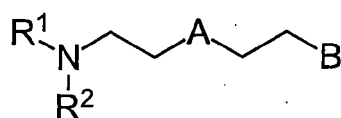
法步驟b)。在目前完成的半成品拉過該交替牽引設備(拖拉器)之前，此經常接著一冷卻區，例如空氣冷卻。這些確保整個拉擠成型方法中該材料的連續輸送。在最後方法步驟中，該材料切成所需長度。此經常使用一'飛鋸'來完成，意指該鋸於與該材料相同速度下運行及如是作來切割它。依這方式，獲得一直切邊緣，及避免該型材倒退回去並避免該方法在鋸切步驟期間停止。

【0136】 本申請案進一步關於一種可藉上述方法獲得的聚合物。

【0137】 相比於PCT/EP2017/073276所述催化劑，使用根據本發明催化劑提供了許多優點。

【0138】 根據本發明的胺催化劑較佳形成一於已知脂族異氰酸酯的清澈溶液。根據本發明的胺催化劑不是離子化合物及因而在聚合反應後不需要複雜穩定化作用來避免反應物質變混濁。由於不存在離子化合物，根據本發明的催化劑不會損及該反應產物在介電強度方面的電性質。

【0139】 依第1方向，本發明關於一種式(III)化合物與具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物



(III),

其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組；其中A為選自包括O、S及 NR^3 構成之群組，其中 R^3 為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組；及B獨立於A為選自包括OH、SH、 NHR^4 及 NH_2 構成之群組，其中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組。

【0140】 依第2方向，本申請案關於根據方向1之加成物，其中於式(III)中A為 NR^3 及 R^3 為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組。

【0141】 依第3方向，本申請案關於根據方向1之加成物，其中於式(III)中A為氧。

【0142】 依第4方向，本申請案關於根據方向1至3之任意加成物，其中該異氰酸酯為選自包括MDI、TDI、XDI、TXDI、BDI、HDI、PDI、IPDI、H12MDI、寡聚的HDI、寡聚的PDI及寡聚的IPDI、上述異氰酸酯的混合物及上述具有至少一個游離異氰酸酯基團的異氰酸酯的反應產物構成之群組。

【0143】 依第5方向，本申請案關於一種根據方向1至5之任意加成物作為催化劑的用途，用於交聯至少二個異氰酸酯基團選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成之群組。

【0144】 依第6方向，本申請案關於根據方向5之用途，其中該用途產生一高度交聯的聚合物。

【0145】 依第7方向，本申請案關於一種可聚合組成物含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團；及
 - b) 至少一種根據方向1至5之任意加成物；
- 其中在該可聚合組成物中異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的莫耳比為至少 2 : 1。

【0146】 依第8方向，本申請案關於根據方向7之可聚合組成物，其中該可聚合組成物的聚異氰酸酯成分構成有至少80重量%程度的至少一種聚異氰酸酯選自包括單體的HDI、寡聚的HDI、單體的PDI、寡聚的PDI、單體的H12MDI、寡聚的H12MDI、單體的IPDI及寡聚的IPDI構成之群組。

【0147】 依第9方向，本申請案關於一種套組含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團及
- b) 至少一種根據方向1至5之任意加成物。

【0148】 依第10方向，本申請案關於一種根據方向7或8之可聚合組成物或根據方向9之套組用於製造聚合物之用途。

【0149】 依第11方向，本發明關於一種用於製備聚合物之方法含有下述步驟

- a) 混合至少一種具有選自包括脂族性、環脂族性、芳香族性及芳脂族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯與一根據方向1至5之加成物；及
- b) 藉提高到至少50°C溫度下固化在方法步驟a)中獲得的可聚合組成物，

其中在方法步驟b)開始時在該可聚合組成物中異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的比例為至少2：1。

【0150】 依第12方向，本申請案關於根據方向11之方法，其中在方法步驟a)結束與方法步驟b)開始之間經過一至少30分鐘期間。

【0151】 依第13方向，本申請案關於根據方向11或12之方法，特徵在於在方法步驟b)實行之前，在方法步驟a)獲得的反應混合物與一有機或無機填料混合。

【0152】 依第14方向，本申請案關於根據方向13之方法，特徵在於該有機或無機填料由具有最小長度為50 m的纖維構成及在方法步驟b)中的固化係於一加熱模具中進行其用含型材的反應混合物賦予纖維束潤濕並藉使該反應混合物固化來穩定化這型材。

【0153】 依第15方向，本申請案關於一種可藉根據方向11或12之方法或可藉根據方向13或14之方法獲得的複合材料所得的聚合物。

【0154】 以下操作實例僅供作為說明本發明。它們不意欲以任何方式侷限專利請求項的保護範疇。

【0155】 操作實例

【0156】 總體詳細說明：

【0157】 全部百分比，除非另有陳述，係以重量百分比(重量%)為基準。

【0158】 於進行實驗時的23°C環境溫度係稱為RT(室溫)。

【0159】 下文詳述用於測定相關參數的方法係使用於實行/評估實例還有通常按照本發明相關的測定參數之方法。

【0160】 藉DSC測定相轉移

【0161】 按照DIN EN 61006利用一Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Germany)藉由DSC(微差掃描熱量法)手段測定相轉移。經由錮與鉛的熔融開始溫度實現校準。在標準膠囊中秤出10毫克的物質。藉由從-50°C至+200°C於20 K/分鐘加熱速率下與隨後於320 K/分鐘冷卻速率下冷卻之三個加熱行程實現量測。冷卻係藉由液態氮手段來實現。所用的吹掃氣體為氮氣。在各案例中以2nd加熱曲線的評估為基礎記錄數值。熔融溫度 T_m 係由熱流動曲線的最大值處的溫度獲得。玻璃轉移溫度 T_g 係由玻璃轉移步驟的半高處的溫度獲得。

【0162】 紅外線光譜測定

【0163】 紅外線光譜係在一配備有ATR單元的Bruker FT-IR光譜儀上量測的。

【0164】 動態機械分析(DMA)

【0165】 於交聯起始時的溫度係藉DMA測定的。玻璃纖維組織用該反應混合物潤濕及以200 μ 振幅、每分鐘2 k加熱速率及2 Hz激發頻率來測試。表5給予的溫度表示交聯開始。

【0166】 起始化合物

【0167】 聚異氰酸酯A1為HDI三聚物(NCO官能度 > 3)具有NCO含量為23.0重量%，得自Covestro AG。於23°C(DIN EN ISO 3219/A.3)黏度為約1200 mPa·s。

【0168】 聚異氰酸酯A2為HDI具有NCO含量為49.7重量%，得自Covestro AG。

【0169】 聚異氰酸酯A3為IPDI具有NCO含量為37.5重量%，得自Covestro AG。

【0170】 聚異氰酸酯A4為H12MDI具有NCO含量為31.8重量%，得自Covestro AG。

【0171】 單異氰酸酯A5為異氰酸環己基酯及獲自Sigma-Aldrich and以 $\geq 98\%$ 的純度。

【0172】 單異氰酸酯A6為異氰酸苯基酯及獲自Sigma-Aldrich，純度 $\geq 98\%$ 。

【0173】 單異氰酸酯A7為異氰酸十八烷基酯及獲自Sigma-Aldrich，純度 $\geq 98\%$ 。

【0174】 單異氰酸酯A8為異氰酸己基酯及獲自Sigma-Aldrich，純度 $\geq 97\%$ 的。

【0175】 聚異氰酸酯A9為1,3-雙(異氰酸酯基甲基)苯，具有NCO含量為44重量%，得自Covestro AG。

【0176】 聚異氰酸酯A10為二異氰酸2,4'-二苯基甲烷，具有NCO含量為33.6重量%，得自Covestro AG。

【0177】 聚異氰酸酯A11為一2,4-與2,6-伸甲苯基二異氰酸酯依80：20比例的混合物，具有一NCO含量為48重量%，得自Covestro AG。

【0178】 聚異氰酸酯A12為二異氰酸4,4'-二苯基甲烷，具有NCO含量為33.6重量%，得自Covestro AG。

【0179】 聚異氰酸酯A13為以二異氰酸二苯基甲烷為基底的聚異氰酸酯，具有NCO含量為31.5重量%，得自Covestro AG。於25°C (DIN EN ISO 3219/A.3)的黏度為約90 mPa·s。

【0180】 K1：N,N,N'-三甲基胺基乙基乙醇胺，具有OH值為384 mg KOH/g，獲自Huntsman Corporation。

【0181】 K2：2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇，具有OH值為421 mg KOH/g，獲自Huntsman Corporation。

【0182】 K3：苄基二甲基胺，獲自Huntsman Corporation。

【0183】 K4：2,2'-二嗎啉二乙基醚，獲自Huntsman Corporation。

【0184】 K5：N-(3-二甲基胺基丙基)-N,N-二異丙醇胺具有一OH值為514 mg KOH/g，獲自Huntsman Corporation。

【0185】 K6：五甲基二乙三胺，獲自Covestro AG。

【0186】 K7：N,N,N'-三甲基-N'-羥基乙基雙胺基乙基醚，具有OH值為295 mg KOH/g，獲自Huntsman Corporation。

【0187】 K8：N,N,N',N'',N'''-五甲基二丙三胺，獲自Huntsman Corporation。

【0188】 K9：N,N-雙(3-二甲基胺基丙基)-N-異丙醇胺，具有OH值為229 mg KOH/g，獲自Huntsman Corporation。

【0189】 K10：N'-(3-(二甲基胺基)丙基)-N,N-二甲基-1,3-丙烷二胺，獲自Huntsman Corporation。

【0190】 K11：15%雙[(二甲基胺基)甲基]酚與2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚的混合物，獲自Evonik Industries AG。

【0191】 K12：{N-甲基[(2-羥基-5-壬基苯基)甲基]胺基}乙酸鈉溶於乙二醇，獲自Evonik Industries AG。

【0192】 K13：參(二甲基胺基丙基)氫三嗪，獲自Evonik Industries AG。

【0193】 除了催化劑外，全部原料使用前在真空下脫氣。

【0194】 催化劑加成物之製造

【0195】 隨著冷卻將異氰酸酯逐滴加至催化劑K1/K2中及之後攪拌該混合物直到均勻並直到IR分析不再檢測到殘留異氰酸酯。

【0196】 表1：用於製造催化劑加成物KA1至KA14的異氰酸酯類與催化劑的使用量。

催化劑加成物	異氰酸酯	異氰酸酯量 [克]	催化劑	催化劑量 [克]
KA1	A1	18.3	K1	14.6
KA2	A1/A2	9.15/4.2	K1	14.6
KA3	A2	8.4	K1	14.6
KA4	A2	8.4	K1	13.14
KA5	A1	18.3	K1	13.14
KA6	A1/A2	9.15/4.2	K1	13.14
KA7	A3	44.4	K1	58.4
KA8	A4	52.4	K1	58.4
KA9	A5	2.50	K1	2.92
KA10	A6	2.38	K1	2.92
KA11	A7	5.91	K1	2.92
KA12	A8	2.54	K1	2.92

KA13	A1	366	K2	266
KA14	A9	29.2	K1	16.13

【0197】 使用溶劑的催化劑加成物之製造

【0198】 隨著冷卻將異氰酸酯於乙酸乙酯逐滴加至催化劑K1於乙酸乙酯中及之後攪拌該混合物直到均勻並直到IR分析不再檢測到殘留異氰酸酯。然後於減壓下去除溶劑。

【0199】 表2：用於製造催化劑加成物KA15至KA17的異氰酸酯類與催化劑的使用量。

催化劑加成物	異氰酸酯	異氰酸酯量於乙酸乙酯量 [克]	催化劑K1量於乙酸乙酯量 [克]
KA15	A10	12.5 於 37.5	14.6 於 14.6
KA16	A11	17.5 於 17.5	29.2 於 29.2
KA17	A12	12.5 於 37.5	14.6 於 14.6

【0200】 反應混合物之製造

【0201】 除非另有陳述，該反應混合物藉在一得自Hauschild的Speedmixer DAC 150.1 FVZ於2750 min⁻¹於23°C下混合聚異氰酸酯(A1)與一相應量的催化劑及添加劑所製得。沒有進一步處理，所述混合物之後倒入一用於交聯及固化的合適模具內。

【0202】 操作實例1至17

【0203】 按照上述用於反應混合物的製造程序處理記錄於表1之聚異氰酸酯A1的量、催化劑加成物及在各情況下0.5克的硬脂酸鋅。在烘箱中於220°C下實行固化5分鐘時間。該經固化的反應混合物的T_g為81至113°C。包含聚異氰酸酯A1(實例1及3)的本發明反應混合物的黏度直接在製造後為1.27至1.30 Pa·s，及在這兩例中4小時期間增加到1.36 Pa·s。

【0204】 操作實例1至17顯示這些催化劑可與各種異氰酸酯反應以形成加成物其，依此，全是催化活性的。

【0205】 比較例18至28

【0206】 聚異氰酸酯A1的量記錄於表2，按照上述用於反應混合物的製造程序處理催化劑及在各例中0.5 g的硬脂鋅。在一烘箱中於220°C下實行

固化5分鐘時間。該比較例顯示各種其它胺-基底的催化劑在相同固化條件之下不會產生固體材料。

【0207】表3：操作實例及比較例的組成物及材料性質。

實例	聚異氰酸酯 A1 量 [克]	催化劑	催化劑量 [克]	於 RT 適用期	固化後 T _g	固化後外觀
1 (發明)	97	KA1	1.13	> 4 h	109°C	固體
2 (發明)	97	KA2	0.96	n.d.	109°C	固體
3 (發明)	97	KA3	0.79	> 4 h	108°C	固體
4 (發明)	97	KA4	0.82	n.d.	113°C	固體
5 (發明)	97	KA5	1.2	n.d.	101°C	固體
6 (發明)	97	KA6	1.01	n.d.	105°C	固體
7 (發明)	96.93	KA7	1.01	n.d.	92°C	固體
8 (發明)	96.93	KA8	1.08	n.d.	92°C	固體
9 (發明)	96.93	KA9	1.72	n.d.	101°C	固體
10 (發明)	96.93	KA10	1.06	n.d.	100°C	固體
11 (發明)	96.93	KA11	1.03	n.d.	92°C	固體
12 (發明)	96.93	KA12	1.07	n.d.	103°C	固體
13 (發明)	96.93	KA13	1.20	n.d.	81°C	固體
14 (發明)	96.93	KA14	1.61	n.d.	98°C	固體
15 (發明)	96.93	KA15	1.06	n.d.	92°C	固體
16 (發明)	96.93	KA16	1.53	n.d.	98°C	固體
17 (發明)	96.93	KA17	1.06	n.d.	83°C	固體
18 (比較)	97	K3	0.5	n.d.	不固化	液體
19 (比較)	97	K4	0.5	n.d.	不固化	液體
20 (比較)	97	K5	0.5	n.d.	不固化	液體

21 (比較)	97	K6	0.5	n.d.	不固化	液體
22 (比較)	97	K7	0.5	n.d.	不固化	液體
23 (比較)	97	K8	0.5	n.d.	不固化	液體
24 (比較)	97	K9	0.5	n.d.	不固化	液體
25 (比較)	97	K10	0.5	n.d.	不固化	液體
26 (比較)	97	K11	0.5	n.d.	不固化	液體
27 (比較)	97	K12	0.5	n.d.	不固化	液體
28 (比較)	97	K13	0.5	n.d.	不固化	液體

【0208】 操作實例29至37用於確認適用於製造加成物的其他化合物

【0209】 化合物的催化活性用一異氰酸n-己基酯作為模型基材來測定。最定量上象徵的反應產物為三聚物。該NCO基團的反應由¹³C-NMR於100 MHz下驗證。用於樣品的溶劑為氘氯仿，它的非-氘化的分部供作為內部標準。

【0210】 測試化合物K14至K16。

【0211】 K14：3-(二甲基胺基)-丙醇

【0212】 K15：4-(二甲基胺基)-丁醇

【0213】 K16：5-(二甲基胺基)-戊醇

【0214】 異氰酸正己基酯在各情況下與下表記錄濃度的化合物K14、K15及K6摻混。在特定條件之下進行培育。

【0215】 表4：

實驗	化合物	反應參數	結果
29	3-(二甲基胺基)-丙醇	80°C為時2小時，20 莫耳%	可檢測到三聚反應 但殘留 NCO 含量
30	3-(二甲基胺基)-丙醇	150°C為時5分鐘，20 莫耳%	可檢測到三聚反應 但殘留 NCO 含量
31	3-(二甲基胺基)-丙醇	150°C為時5分鐘，0.5 莫耳%	未檢測到反應
32	4-(二甲基胺基)-丁醇	80°C為時2小時，20 莫耳%	NCO 基團完全反應
33	4-(二甲基胺基)-丁醇	150°C為時5分鐘，20 莫耳%	NCO 基團完全反應
34	4-(二甲基胺基)-丁醇	150°C為時5分鐘，0.5	NCO 基團完全反應

		莫耳%	
35	5-(二甲基胺基)-戊醇	80°C, 2 小時, 20 莫耳%	未檢測到反應
36	5-(二甲基胺基)-戊醇	150°C, 5 分鐘, 20 莫耳%	NCO 基團完全反應
37	5-(二甲基胺基)-戊醇	150°C, 5 分鐘, 0.5 莫耳%	未檢測到反應

【0216】實驗顯示不含雜原子的伸烷基基團還適合作為至彼等含有3至5個碳原子程度的基團R⁵。最佳為由4個碳原子組成的基團R⁵。相應化合物當然也是適用於本發明加成物製造方法的起始材料。

【0217】發明實例38至41用於研究異氰酸酯在催化劑活性上的影響

【0218】欲研究用於製造該加成物(脂族或芳香族)的聚異氰酸酯結構在該加成物的催化活性上是否有影響。

【0219】INT – 1940 RTM脫模劑獲自Axel Plastics Research Laboratories, INC.並根據數據表係為一有機脂肪酸與酯的混合物。

【0220】反應混合物之製造

【0221】除非另有陳述，該反應混合物藉由在得自Hauschild的Speedmixer DAC 150.1 FVZ於2750 min⁻¹於23°C下混合聚異氰酸酯與一相應量的催化劑及添加劑所製得。沒有任何進一步處理，所述混合物之後倒入一用於交聯及固化的合適模具內。部分的混合物隨後用以進行適用期的研究。

【0222】操作實例38

【0223】製得由異氰酸酯A1(2.47 g)、聚異氰酸酯A13(22.23 g)與催化劑KA1(0.30 g)組成的樹脂混合物。在烘箱中於220°C下固化5分鐘得到具有T_g超過200°C的固體材料。於室溫下該樹脂混合物的凝膠時間超過22小時。於室溫下儲存24小時後獲得一具有膠化頂面的液體材料。

【0224】操作實例39

【0225】製得由異氰酸酯A1(5.00 g)、聚異氰酸酯A13(19.38 g)與催化劑KA1(0.63 g)組成的樹脂混合物。在烘箱中於100°C下固化60分鐘得到具有T_g超過280°C的固體材料。熱固化使介於2300至2250 cm⁻¹之間的特徵NCO帶

的高度減少至少80%。於室溫下該樹脂混合物的凝膠時間超過22小時。於室溫下儲存24小時後獲得具有膠化頂面的液體材料。

【0226】 操作實例40

【0227】 製得由異氰酸酯A1(3.50 g)、聚異氰酸酯A13(16.20 g)與催化劑KA1(0.4 g)組成的樹脂混合物。在烘箱中於100°C下固化10分鐘得到一具有 T_g 超過280°C的固體材料。熱固化使介於2300至2250 cm^{-1} 之間的特徵NCO帶的高度減少至少80%。於室溫下該樹脂混合物的凝膠時間超過22小時。於室溫下儲存24小時後獲得具有膠化頂面的液體材料。

【0228】 操作實例41

【0229】 製得由異氰酸酯A1(96.30 g)、INT-1940 RTM(2.50 g)與催化劑KA16(1.2 g)組成的樹脂混合物。該材料變熱及之後超過1分鐘變固體，因而形成一具有 T_g 為101°C的材料。放熱固化使介於2300至2250 cm^{-1} 之間的特徵NCO帶的高度減少至少80%。

【0230】 實例38至40顯示利用脂族聚異氰酸酯製得的加成物是很好的熱潛性催化劑。含有所述催化劑的反應混合物於室溫下可儲存超過20小時而沒有黏度增加而損及該混合物的加工性。此令人驚訝的還發現具有高比率的芳香族聚異氰酸酯的反應混合物其與常用催化劑組合是非常有反應性。儘管如此，反應混合物的快速固化於升溫下是可行的。因此實例38於220°C下固化僅需要5分鐘。

【0231】 相比之下，若芳香族聚異氰酸酯用於製造該加成物，即使通常相當緩慢反應脂族聚異氰酸酯(實例41)也經歷了非常快速反應。

【0232】 本發明加成物的催化性質可以依此藉透過合適聚異氰酸酯的選用來控制。可獲得反應系統其自發性反應並於室溫下非常快速以及具有非常顯著熱潛伏的系統。

【0233】 操作實例42：以芳香族與脂族異氰酸酯的混合物為基底的加成物性質

【0234】 如上所述製備加成物。它們衍生自K1。使用依不同比率的HDI與MDI的混合物代替純異氰酸酯。測定於不同溫度的黏度及於23°C的適

用期。藉DMA確定交聯開始。結果歸納於下表5。於23°C測定適用期。它定義為其中反應混合物的黏度加倍的時間。

【0235】 該反應混合物由聚異氰酸酯A1與個別加成物構成。加成物的濃度經調整以使得作為核心的胺濃度總是為0.5 重量%。依MDI與HDI因而不同濃度的加成物具有不同分子量並以不同比率存在。

【0236】 表5：

	於 20°C黏度 [mPa*s]	於 60°C黏度 [mPa*s]	適用期	交聯開始 [°C]
MDI	4,750,000	15,000*	> 4 h	98.2
MDI-HDI (80 : 20)	257,000	2,350	134 min.	94.3
MDI-HDI (50 : 50)	46,800	1,650	62 min.	90.4
MDI-HDI (20 : 80)	固體	227	> 6 h	107.6
MDI-HDI (5 : 95)	固體	219	> 6 h	136.8
HDI	固體	2,460	> 4 h	120.0

【0237】 *不精確量測，因加成物具有妨礙容易混合的高黏度

【0238】 從表5以及圖1可看出於60°C下包含介於5 重量%至50 重量% MDI的加成物具有更低黏度，相比於用純HDI或純MDI製備的加成物。這些加成物保持至少一小時的適用期同時具有仍特別有用的低交聯溫度。

【符號說明】

【0239】 無

【生物材料寄存】

【0240】 無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於製造三聚異氰酸酯聚合物的胺催化劑之加成物

【英文發明名稱】 ADDUCTS OF AMINE CATALYSTS FOR
PRODUCING ISOCYANURATE POLYMERS

【中文】

本發明關於三級胺之胺甲酸酯、硫代胺甲酸酯及脲加成物及其作為脂族性、環脂族性、芳脂族性或芳香族性鍵結的異氰酸酯基團彼此交聯的催化劑之用途。根據本發明的催化劑具有彼等為熱潛性的特殊優點。

【英文】

The present invention relates to urethane, thiourethane and urea adducts of tertiary amines and the use thereof as catalysts for the crosslinking of aliphatically, cycloaliphatically, araliphatically or aromatically bonded isocyanate groups with one another. The catalysts according to the invention have the particular advantage that they are thermolatent.

【指定代表圖】 圖1

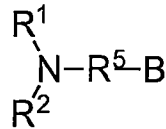
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

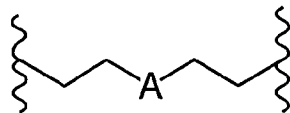
【第1項】一種根據式(I)的化合物與具有至少一個異氰酸酯基團的化合物之加成物，



(I)

其中 R^1 及 R^2 彼此獨立地為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、分支的C5-烷基、未分支的C5-烷基、分支的C6-烷基、未分支的C6-烷基、分支的C7-烷基及未分支的C7-烷基構成之群組；

R^5 為選自包括伸丙基、伸丁基、伸戊基及式(II)基團構成之群組，較佳選自伸丁基及式(II)基團；



(II)

其中在式(II)中的A為選自包括O、S及 NR^3 構成之群組，其中 R^3 為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組；及B獨立於A為選自包括OH、SH、 NHR^4 及 NH_2 構成之群組，其中 R^4 為選自包括甲基、乙基及丙基構成之群組，其中該加成物特徵在於它不再包含任何游離異氰酸酯-反應性基團。

【第2項】根據申請專利範圍第1項之加成物，其中於式(I)中A為 NR^3 及 R^3 為選自包括氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基及異丁基構成之群組。

【第3項】根據申請專利範圍第1項之加成物，其中於式(I)中A為氧。

【第4項】根據申請專利範圍第1項之加成物，其中 R^5 為伸丁基。

【第5項】根據申請專利範圍第1至4項中任一項之加成物，其中該異氰酸酯為具有脂族性或環脂族性鍵結的異氰酸酯基團之單體的或寡聚的異氰酸酯。

【第6項】根據申請專利範圍第1至5項中任一項之加成物，包含至少一種具有至少一個脂族性鍵結的異氰酸酯基團的化合物與至少一種具有至少

一個芳香族性鍵結的異氰酸酯基團的其他化合物，其中第一化合物構成至少50重量%的用於製備該加成物的全部異氰酸酯及第二化合物構成5重量%至50重量%的用於製備該加成物的全部異氰酸酯。

【第7項】一種根據申請專利範圍第1至6項中任一項加成物作為催化劑之用途，用於交聯至少二個選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團。

【第8項】根據申請專利範圍第7項之用途，其中該用途產生一高度交聯的聚合物。

【第9項】一種可聚合組成物，含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團；及
 - b) 至少一種根據申請專利範圍第1至6項中任一項之加成物；
- 其中在該可聚合組成物中異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的莫耳比為至少 2 : 1。

【第10項】根據申請專利範圍第9項之可聚合組成物，其中該可聚合組成物的聚異氰酸酯成分構成有至少80重量%程度的至少一種聚異氰酸酯選自包括單體的HDI、寡聚的HDI、單體的PDI、寡聚的PDI、單體的H12MDI、寡聚的H12MDI、單體的IPDI及寡聚的IPDI構成之群組。

【第11項】一種套組，含有

- a) 至少一種聚異氰酸酯具有選自包括脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團構成群組的異氰酸酯基團及
- b) 至少一種根據申請專利範圍第1至6項任一項之加成物。

【第12項】一種根據申請專利範圍第9或10項之可聚合組成物或根據申請專利範圍第11項之套組用於製造聚合物之用途。

【第13項】一種用於製造聚合物之方法，含有下述步驟

- a) 混合至少一種具有選自由脂族性、環脂族性、芳脂族性及芳香族性鍵結的異氰酸酯基團組成之群組的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯與根據申請專利範圍第1至6項中任一項之加成物；及

b) 藉提高到至少50°C溫度下固化在方法步驟a)中獲得的可聚合組成物，

其中在方法步驟b)開始時在該可聚合組成物中異氰酸酯基團對異氰酸酯-反應性基團的比例為至少 2 : 1。

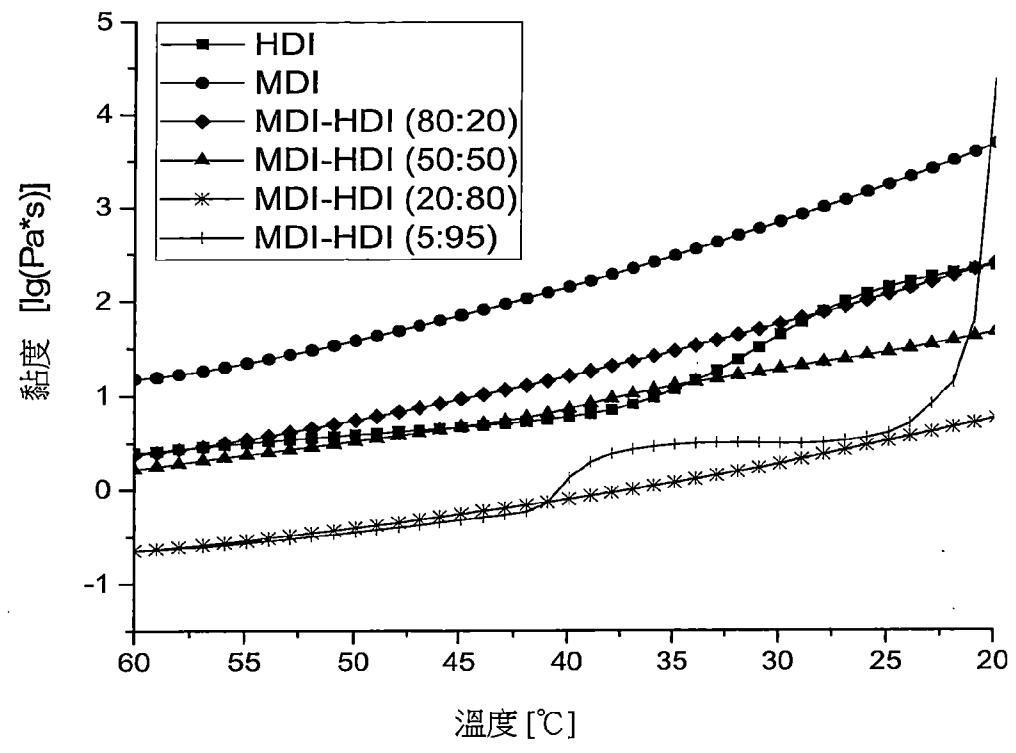
【第14項】 根據申請專利範圍第13項之方法，其中在方法步驟a)結束與方法步驟b)開始之間經過至少30分鐘時間。

【第15項】 根據申請專利範圍第13或14項之方法，特徵在於在方法步驟b)實行之前，在方法步驟a)獲得的反應混合物與一有機或無機填料混合。

【第16項】 根據申請專利範圍第15項之方法，特徵在於該有機或無機填料由具有最小長度為50 m的纖維構成及在方法步驟b)中的固化係於一加熱模具中進行其利用含型材的反應混合物賦予纖維束潤濕並藉使該反應混合物固化穩定化這型材。

【第17項】 一種可藉由根據申請專利範圍第13或14項之方法獲得的聚合物或可藉由根據申請專利範圍第15或16項之方法獲得的複合材料。

【發明圖式】



【圖1】