



(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 201936687 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：108101063 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 10 日
 (51) Int. Cl. : C08G18/72 (2006.01) C08G18/10 (2006.01)
 (30) 優先權：2018/01/10 歐洲專利局 18151001.7
 (71) 申請人：美商亨茲曼國際公司 (美國) HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (US)
 美國
 (72) 發明人：荷佛特 賽法斯 HOLVOET, SERVAAS (BE)；利斯 安卓斯 RITS, ANDREAS
 (BE)；曼格斯休斯 妮可 MANGELSCHOTS, NICOLE (BE)；拜研斯 麥曲特
 BEYENS, MACHTELD (BE)
 (74) 代理人：陳長文
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

包含具有異氰酸酯官能基團之組成的聚氨基酯

(57) 摘要

本發明揭示含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物，其含有基於該聚異氰酸酯組合物之總重量不超過 1 wt% 之單體起始二-異氰酸酯、具有在 0.1%-15% 範圍內之 NCO 值，且其中該組合物包含胺基甲酸酯基團及脲基甲酸酯基團，且其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率係介於 0.05 與 100 之間。

A urethane group-containing reactive polyisocyanate composition is disclosed which contains not more than 1 wt% of monomeric starting di-isocyanate based on the total weight of said polyisocyanate composition, having an NCO value in the range 0.1-15%, and wherein said composition comprises urethane groups and allophanate groups and wherein the ratio of allophanate groups over urethane groups is between 0.05 and 100.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含具有異氰酸酯官能基團之組成的聚氨酯

【英文發明名稱】

POLYURETHANE COMPRISING FORMULATIONS WITH
ISOCYANATE FUNCTIONALITY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含具有異氰酸酯官能基團及低單體含量、更特定而言低二-異氰酸酯單體含量之組成的聚氨酯。

【0002】 本發明進一步係關於用於製備該包含具有異氰酸酯官能基團及低單體含量之組成的聚氨酯之製程。

【0003】 本發明進一步係關於包含具有異氰酸酯官能基團及低單體含量之組成的聚氨酯在塗層、黏著劑及密封劑應用中之用途。

【先前技術】

【0004】 出於不同原因，聚異氰酸酯及聚氨酯系統中之殘餘單體含量可係不利的。一些系統係在升高溫度下處理(例如在100°C-170°C下之熱熔融黏著劑)，在此溫度範圍內單體二-異氰酸酯具有相當大之蒸氣壓。

【0005】 此外，自2010年12月1日起，包含1%或更多游離MDI之PU系統根據DSD (歐盟之危險物質指令)經分類且標示為R40 (其中R40標示為致癌效應之有限證據)或根據CLP (歐盟之分類、標示與包裝法規)分類且標示為H351。重新分類之意涵影響了德國、法國、奧地利等國家消費者使用，此乃因該等國家對含有分類為H351物質之產品實行消費者獲取控制(例如訓練商店員工、櫥櫃上鎖、接收人記錄簿等)。此重新分類適

用於二-異氰酸酯物質或含有1%以上單體二-異氰酸酯之製劑/混合物。許多PU系統含有高濃度之MDI單體(例如OCF罐)，且因此被分類為潛在致癌的。

【0006】 另外，德國聯邦職業安全與健康研究所(German Federal Institute for Occupational Safety and Health, BAuA)最近根據REACH法規提出基於風險之措施以用於二-異氰酸酯之工業及專業使用。該提案禁止銷售及使用含有> 0.1重量%二-異氰酸酯之所有基於二-異氰酸酯之產品(除非可證實產品/用途組合僅導致可接受之殘餘皮膚及吸入暴露，或除非工人及管理人員接受與工作場所技術及組織措施組合之訓練)。

【0007】 降低單體(二-異氰酸酯)濃度之量的可能方式係使用蒸餾技術(例如薄膜式蒸發器)自預聚物系統汽提出揮發性異氰酸酯單體。此揭示於EP0316738及US5441808中。然而，汽提需要額外單元操作，且因此增加生產預聚物之資金成本及操作成本。另外，所得聚合物之黏度如此高以致其無法在不進行加熱之情形下來處置。

【0008】 降低單體含量之另一種可能性涉及使用不對稱二-異氰酸酯之選擇性反應性製備預聚物(WO0300652A1)。

【0009】 另一種可能性係藉由經由使用一元醇/二元醇/三元醇之(混合物)進行黏度控制(US20060079661A1、US5880167A1)。

【0010】 獲得低單體系統之其他途徑包括(例如)在預聚物合成期間降低NCO/OH比率，使得獲得含有較低單體之預聚物。然而，降低NCO/OH比率係不切實際的，此乃因平均Mw係以指數方式增加，且所得PU組合物將具有極高之黏度且無法再施加。

【0011】 消除單體之另一有效方式係使用其中異氰酸酯經替代性官

能基團完全端部覆蓋(tipped)(封端)之雜合物。此方法使得能夠製造無異氰酸酯(且因此無單體)之材料,例如經烷氧基矽烷端部覆蓋(EP1245601A1)或例如經丙烯酸酯端部覆蓋(EP1247825A1)。利用端部覆蓋劑使異氰酸酯完全端部覆蓋亦可導致極高之黏度(> 150 Pas,此使得其不適用於若干PU應用)及高成本。

【0012】另一方法係使用封阻型異氰酸酯。將異氰酸酯(完全)轉化成封阻型類似物(例如脞、酚醛樹脂等),且在固化期間將封阻劑去除,從而原位產生異氰酸酯。封阻型異氰酸酯之特殊情形係二聚化之MDI。封阻型異氰酸酯之缺點在於需要去封阻溫度(可輕鬆超過100°C-150°C)、完全去封阻之寬溫度範圍及封阻劑之釋放,此後可產生EHS (VOC排放)問題。

【0013】另一方法係藉由異氰酸酯之部分三聚化化學固定單體異氰酸酯(Frisch等人, Advance in Urethane Science and Techn, 第1-7卷, 1971-1979)。然而,部分三聚化需要使用降黏劑(溶劑、塑化劑等)。

【0014】亦使用溶劑萃取以自預聚物系統萃取一些單體。

【0015】儘管存在許多方法以降低包含預聚物之聚氨酯中之單體濃度,但仍需要進一步改良且進一步需要進一步開發達成低單體系統之方式。

【發明內容】

【0016】根據本發明之第一態樣,揭示含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物,其含有基於該聚異氰酸酯組合物之總重量不超過1 wt%之單體起始二-異氰酸酯、具有在0.1%-15%範圍內之NCO值,且其中該組合物包含胺基甲酸酯基團及脞基甲酸酯基團,且其中脞基甲酸酯基團

相對於胺基甲酸酯基團之比率係介於0.05與100之間。

【0017】 根據實施例，反應性聚異氰酸酯組合物中單體起始二-異氰酸酯分子之量基於該聚異氰酸酯組合物之總重量較佳地低於0.5 wt%、最佳地低於0.1 wt%。

【0018】 根據實施例，反應性聚異氰酸酯組合物之NCO值係在0.8%-2%範圍內，較佳地在1%-2%範圍內，最佳地NCO值為大約1%。

【0019】 根據實施例，反應性聚異氰酸酯組合物中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率大於0.1、較佳地大於1。

【0020】 根據本發明之第二態樣，揭示製備根據本發明之第一態樣之反應性聚異氰酸酯組合物之方法，該方法包含將至少以下化合物混合：

- 基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物，其含有基於該預聚物之總重量 ≥ 0.1 wt%且 ≤ 25 wt%之單體二-異氰酸酯化合物且具有在5%-15%範圍內之NCO值，及

- 異氰酸酯反應性組合物，其含有具有介於1與10之間的官能度且分子量在100-10000範圍內之異氰酸酯反應性化合物，且

【0021】 其中該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物係至少一種聚異氰酸酯化合物與異氰酸酯反應性化合物之反應產物，該異氰酸酯反應性化合物係選自分子量在32 g/mol-2000 g/mol、較佳地36 g/mol-2000 g/mol範圍內之一元醇，且其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率高於0.05。

【0022】 如上文所解釋，基於該聚異氰酸酯組合物之總重量，最終反應性聚異氰酸酯組合物中單體起始二-異氰酸酯分子之量不超過1 wt%。

【0023】 根據實施例，基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物

基於該預聚物之總重量含有 $\geq 5 \text{ wt}\%$ 且 $\leq 20 \text{ wt}\%$ 、較佳地 $\geq 8 \text{ wt}\%$ 且 $\leq 15 \text{ wt}\%$ 之單體起始二-異氰酸酯化合物。

【0024】 根據實施例，在基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物中，脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率係在1-100範圍內。

【0025】 根據實施例，基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物具有在8%-12%範圍內之NCO值。

【0026】 根據實施例，一元醇係選自聚氧化烯聚醚一元醇、聚酯一元醇及經修飾之蓖麻油一元醇，其平均分子量為32 g/mol-1000 g/mol、較佳地100 g/mol-1000 g/mol、更佳地250 g/mol-750 g/mol。使用低分子量(32 g/mol-1000 g/mol、較佳地250 g/mol-750 g/mol)之一元醇係有利的，且使得能夠形成中間體預聚物，該中間體預聚物在與分子量在100-10000範圍內之異氰酸酯反應性組合物進一步反應時將有助於在最終組合物中達成少量之單體起始二-異氰酸酯分子(基於最終組合物之總重量，低於0.5 wt%)。

【0027】 根據實施例，用於製造聚異氰酸酯中間體預聚物之聚異氰酸酯化合物係選自基於二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)之聚異氰酸酯，其根據有機聚異氰酸酯混合物之總重量計算具有 $< 40 \text{ wt}\%$ 之2,4 MDI。

【0028】 根據實施例，用於與脲基甲酸酯中間體預聚物反應之異氰酸酯反應性化合物具有介於1.8與10之間、較佳地介於較佳2至4之間的官能度。

【0029】 根據實施例，用於與脲基甲酸酯中間體預聚物反應之異氰酸酯反應性化合物係選自包含以下各項之群：聚醚、聚酯、丙烯酸多元醇、蓖麻油及經修飾之蓖麻油、聚丁二烯、聚烯烴，較佳地選自聚酯多元

醇。

【0030】 根據本發明之第三態樣，揭示基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物，其適於製造根據本發明之第一態樣之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物，該中間體預聚物係至少一種聚異氰酸酯化合物與至少一種異氰酸酯反應性化合物之反應產物，該至少一種異氰酸酯反應性化合物係選自分子量在32 g/mol-2000 g/mol、較佳地36 g/mol-2000 g/mol範圍內之一元醇，且該中間體預聚物具有以下特性：

- 含有基於該預聚物之總重量 ≥ 0.1 wt%且 ≤ 25 wt%、較佳地 ≥ 5 wt%且 ≤ 20 wt%之單體二-異氰酸酯化合物，且
- 具有在5%-15%範圍內、較佳地在8%-12%範圍內之NCO值，且
- 脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率高於0.05且較佳地在1-100範圍內。

【0031】 根據本發明之第四態樣，揭示根據本發明之第一態樣之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物之用途，其用於製造密封劑、塗層、黏著劑、彈性體。

【0032】 獨立及附屬申請專利範圍陳述本發明之特定且較佳之特徵。若適當，則來自附屬申請專利範圍之特徵可與獨立或其他附屬申請專利範圍之特徵組合。

【0033】 本發明之上述及其他特性、特徵及優點將自以下詳細說明變得顯而易見。此說明僅出於舉例目的給出，而不限制本發明之範圍。

【實施方式】

【0034】

定義及術語

在本發明之上下文中，以下術語具有以下含義：

1) 「**異氰酸酯指數**」或NCO指數或指數：

調配物中所存在之NCO基團相對於異氰酸酯-反應性氫原子之比率，其以百分比給出：

$$[\text{NCO}] \times 100 \quad (\%)$$

[活性氫]

換言之，NCO-指數表示調配物中實際上所使用之異氰酸酯相對於與調配物中所使用之一定量之異氰酸酯-反應性氫反應理論上所需之異氰酸酯之量的百分比。

應觀察到，如本文所使用之異氰酸酯指數係自製備涉及異氰酸酯成分及異氰酸酯反應性成分之材料的實際聚合製程之角度來考慮。在預備步驟中消耗以產生經修飾之聚異氰酸酯(包括在業內稱為預聚物之此等異氰酸酯衍生物)之任何異氰酸酯基團或在預備步驟中消耗(例如與異氰酸酯反應以產生經修飾之多元醇或多胺)之任何活性氫均不計入異氰酸酯指數之計算內。僅計及在實際聚合階段中存在之游離異氰酸酯基團及游離異氰酸酯反應性氫(若使用，則包括水之彼等反應性氫)。

2) 如本文出於計算異氰酸酯指數之目的所使用之表述「**異氰酸酯反應性化合物**」及「**異氰酸酯反應性氫原子**」係指異氰酸酯反應性化合物中所存在羥基及胺基中之總活性氫原子；此意味著在實際聚合製程中出於計算異氰酸酯指數之目的，一個羥基視為包含一個反應性氫，一個一級胺基團視為包含一個反應性氫且一個水分子視為包含兩個活性氫。

3) 術語「**平均標稱羥基官能度**」(或簡稱「**官能度**」)在本文中用於指示多元醇或多元醇組合物之數均官能度(每分子之羥基數)，假定此係

其製備中所使用一或多種起始劑之數均官能度(每分子之活性氫原子數)，但實際上其將通常由於一定末端不飽和而略小。

4) 除非另有指示，否則詞語「**平均值**」係指數均值。

5) 「**含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物**」係指其中聚異氰酸酯與異氰酸酯反應性化合物部分地反應以達成胺基甲酸酯基團之組合物(通常亦稱為聚異氰酸酯預聚物)。

6) 「**本發明之含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物**」係指含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物(預聚物)，其除胺基甲酸酯基團以外亦包含脲基甲酸酯基團。詞語反應性係指保留異氰酸酯(NCO)官能基團。

7) 「**基於脲基甲酸酯之中間體聚異氰酸酯預聚物**」或「**基於脲基甲酸酯之預聚物**」在本發明中係指包含胺基甲酸酯基團及脲基甲酸酯基團之聚異氰酸酯預聚物。基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯預聚物係藉由使聚異氰酸酯與異氰酸酯反應性化合物部分地反應以達成胺基甲酸酯基團，且進一步使所獲得之胺基甲酸酯基團與聚異氰酸酯反應以形成脲基甲酸酯基團來獲得。在本發明中，基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯預聚物之NCO值係介於5%與15%之間。

8) 在本發明之上下文中，表述「**NCO含量**」應理解為NCO值，其定義為：

所有預聚物之異氰酸酯含量(NCO_v) (亦稱為NCO百分比或NCO含量，以重量%給出)係遵循標準DIN 53185藉由習用NCO滴定來量測。簡言之，使異氰酸酯與過量之二-正丁基胺反應以形成尿素。然後利用標準硝酸滴定未反應之胺至溴甲酚綠指示劑色彩改變或至電位測定終點。

NCO百分比或NCO值定義為在產物中存在之NCO基團之重量百分比。

在本發明之上下文中，表述「NCO值」對應於異氰酸酯值(亦稱為異氰酸酯含量或NCO含量)，其係含異氰酸酯之化合物、經修飾之異氰酸酯或預聚物中反應性異氰酸酯(NCO)基團之重量百分比，且係使用以下方程式來測定，其中NCO基團之分子量為42：

$$\text{異氰酸酯值} = \text{NCO基團}\% = (42 \times \text{官能基團}) / (\text{分子量}) \times 100。$$

【0035】 將關於特定實施例來闡述本發明。

【0036】 應注意，在申請專利範圍中所使用之術語「包含」不應解釋為受限於其後所列示之構件；其並不排除其他要素或步驟。因此其應解釋為明確說明存在如所提及之所述特徵、步驟或組分，但並不排除存在或添加一或多個其他特徵、步驟或組分、或其群組。因此，表述「包括構件A及B之裝置」之範圍不應限於僅由組件A及B組成之裝置。其意味著關於本發明，該裝置之僅有相關組件係A及B。

【0037】 在本說明書通篇中，提及「一個實施例」或「一實施例」。此等提及指示，關於實施例所闡述之特定特徵包括於本發明之至少一個實施例中。因此，在整個本說明書之各個地方出現之片語「在一個實施例中」或「在一實施例中」儘管可指相同實施例但未必全部係指相同實施例。此外，如熟習此項技術者將明瞭，可在一或多個實施例中將特定特徵或特性以任何適宜方式組合。

【0038】 應理解，儘管已論述較佳實施例及/或材料以供提供本發明之實施例，但可在不背離本發明之範圍及精神之情形下作出各種修改或改變。

【0039】 本發明係關於含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物(亦稱

為1組分異氰酸酯預聚物)，其具有低於15之NCO值且含有基於該聚異氰酸酯組合物之重量不超過1 wt%之單體起始二-異氰酸酯。本發明進一步係關於用於製造聚異氰酸酯組合物及製造本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物所需之中間體基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯預聚物及多元醇組合物之製程。此外，本發明係關於本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物在黏著劑及塗層應用中之用途。

【0040】 根據本發明之**第一態樣**，揭示含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物，其含有基於該聚異氰酸酯組合物之總重量不超過1 wt%之單體(起始)二-異氰酸酯分子且具有在0.1%-15%範圍內之NCO值。該含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物含有胺基甲酸酯基團及脲基甲酸酯基團，且脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率大於0.05且低於100。

【0041】 根據實施例，本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物中單體起始二-異氰酸酯分子之量基於該聚異氰酸酯組合物之總重量較佳地低於0.5 wt%、最佳地低於0.1 wt%之單體起始二-異氰酸酯分子。

【0042】 根據實施例，本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物之NCO值較佳地在0.8%-2%範圍內、較佳地在1%-2%範圍內、最佳地NCO值為大約1%，例如NCO值可係0.9%、1%、1.1%、1.2%。

【0043】 根據實施例，脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率低於100且大於0.05，較佳地大於0.1、較佳地大於1。

【0044】 根據**第二態樣**，揭示製備本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物之方法。該方法包含將至少以下化合物混合：

- 基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物，其基於該預聚物之

在本發明中代表一元醇。

【0049】 適宜聚異氰酸酯包含類型R-(NCO)_x (其中x為至少1且R為芳香族或脂肪族基團，例如二苯基甲烷、甲苯、二環己基甲烷、六亞甲基)之聚異氰酸酯或類似聚異氰酸酯。較佳地，該聚異氰酸酯包含至少兩個異氰酸酯基團。

【0050】 可用於本發明中之適宜有機聚異氰酸酯之非限制性實例包括脂肪族異氰酸酯，例如六亞甲基二異氰酸酯；及芳香族異氰酸酯，例如二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，其呈其2,4'-、2,2'-及4,4'-異構物之混合物及二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)及其寡聚物之混合物之形式，以及聚合二苯基甲烷二異氰酸酯(pMDI)、間伸苯基二異氰酸酯及對伸苯基二異氰酸酯、呈任何適宜異構物混合物之伸甲苯基-2,4-及伸甲苯基-2,6-二異氰酸酯(亦稱為甲苯二異氰酸酯，且稱為TDI，例如2,4 TDI及2,6 TDI)、氯伸苯基-2,4-二異氰酸酯、伸萘基-1,5-二異氰酸酯、二伸苯基-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯-3,3'-二甲基-二苯基、3-甲基-二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯及二苯醚二異氰酸酯；及環脂肪族二異氰酸酯，例如環己烷-2,4-及-2,3-二異氰酸酯、1-甲基環己基-2,4-及-2,6-二異氰酸酯及其混合物及雙-(異氰酸基環己基)甲烷(例如4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷(H12MDI))、三異氰酸酯(例如2,4,6-三異氰酸基甲苯及2,4,4-三異氰酸基二苯基醚)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、伸丁基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異氰酸基甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMxDI)、1,4-環己烷二異氰酸酯(CDI)及聯甲苯胺二異氰酸酯(TODI)；該等聚異氰酸酯之任何適宜混合物。

【0051】 用於起始脲基甲酸酯之形成之適宜觸媒係(例如)新癸酸

鋅，其可作為 Valikat[®] Zn1910 自 Umicore 商業購得；及基於烷基乙醯乙酸鹽之觸媒，例如乙醯基丙酮酸鋅；或能夠在聚異氰酸酯中形成脲基甲酸酯鍵聯之任何適宜觸媒。

【0052】 欲用於本發明中之觸媒去活化劑包括酸性材料，例如亞硫酸氫。通常，觸媒停止劑係以至少1當量之去活化劑對每莫耳脲基甲酸酯觸媒(例如乙醯基丙酮酸鋅)之比率添加。

【0053】 根據實施例，適於製造本發明之基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物之一元醇可選自聚氧化烯聚醚一元醇，其可藉由將一或多個環氧烷烴簡單添加至具有一個環氧烷烴活性氫之起始劑脂肪烴來製備，該起始劑脂肪烴由通式R-X表示，其中R代表C8-C24具支鏈或無支鏈、飽和或烯系不飽和、脂肪族或脂環族基團；較佳地脂肪族直鏈、飽和或烯系不飽和基團；更佳地直鏈烷基(飽和)基團且最佳地直鏈C12-C15烷基；且X代表OH、NRH或SH，較佳地OH。

【0054】 根據實施例，適於製造本發明之基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物之一元醇可選自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯酚、環己醇及平均分子量在32 g/mol-2000 g/mol、較佳地36 g/mol-2000 g/mol、更佳地32 g/mol-1000 g/mol、甚至更佳地100 g/mol-1000 g/mol且有利地250 g/mol-750 g/mol範圍內之烴一元醇，例如脂肪族一元醇、聚醚一元醇、聚酯一元醇及經修飾之蓖麻油一元醇。適宜聚醚一元醇之較佳實例係聚(乙二醇)甲醚。

【0055】 根據實施例，用於本發明之含脲基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物中之聚異氰酸酯化合物係選自含有複數個異氰酸酯基團之有機異氰酸酯，包括脂肪族、環脂肪族及/或芳脂族聚異氰酸酯、較佳地基於二

麻油及經修飾之蓖麻油、聚丁二烯、聚烯烴。適宜異氰酸酯反應性化合物之實例係聚酯多元醇，例如 Hoopol[®] F1390 或 Hoopol[®] F931（來自 Synthesia 之聚酯多元醇）。

【0060】 根據本發明之**第三態樣**，揭示適於製造本發明之含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物之基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物。該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物係至少一種聚異氰酸酯化合物與至少一種異氰酸酯反應性化合物之反應產物，該至少一種異氰酸酯反應性化合物係選自分子量在 32 g/mol-2000 g/mol、較佳地 36 g/mol-2000 g/mol、更佳地 32 g/mol-1000 g/mol、甚至更佳地 100 g/mol-1000 g/mol 且有利地 250 g/mol-750 g/mol 範圍內之一元醇，且該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物具有以下特性：

- 含有基於該預聚物之總重量 ≥ 0.1 wt% 且 ≤ 25 wt%、較佳地 ≥ 5 wt% 且 ≤ 20 wt%、更佳地 ≥ 8 wt% 且 ≤ 15 wt% 之單體二-異氰酸酯化合物，且
- 具有在 5%-15% 範圍內、較佳地在 8%-12% 範圍內之 NCO 值，且
- 脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率高於 0.05、較佳地在 1-100 範圍內。

【0061】 基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物係由至少一種聚異氰酸酯化合物及至少一種選自一元醇之異氰酸酯反應性化合物藉此使用特定脲基甲酸酯形成觸媒在低於 120°C、較佳地 $< 110^\circ\text{C}$ 且最佳地 $< 100^\circ\text{C}$ 之溫度(烹調溫度)下來製造。

【0062】 根據第四態樣，揭示本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物(在商業上亦稱為 1 組分 PU 系統)之**用途**，其用於製造密封劑、

塗層、黏著劑。

【0063】 根據實施例，本發明之含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物可藉助在所需成分在噴嘴之出發點混合之後噴霧、藉由分配、藉由輓或藉由刷施加來施加。

【0064】 現參考下文實例說明本發明。該等實例僅出於舉例目的給出，而不限制本發明之範圍。

【0065】

實例

所使用之化學品：

- Hoopol[®] F-931：聚酯多元醇，來自Synthesia (OH值：37-40 mgKOH/g)
- Suprasec[®] 1306，來自Huntsman (純4,4' MDI，NCO值33.6%)
- Suprasec[®] 2008，來自Huntsman (來自MDI及聚醚多元醇之預聚物，NCO值10.2%)
- Suprasec[®] 3030，來自Huntsman (來自60%-65% 4,4' MDI及35%-40% 2.4 MDI之混合物，NCO值33.6%)
- Daltocel[®] XF460，來自Huntsman (聚醚多元醇，Mw約4000，OHv 30，f 1.8，PO-EO端部覆蓋)
- MPEG500，來自Ineos，平均分子量為500 g/mol之聚(乙二醇)甲醚，其用作一元醇
- Valikat[®] Zn1910，來自Umicore，新癸酸鋅：脲基甲酸酯起始觸媒
- 乙醯基丙酮酸鋅，來自Aldrich，脲基甲酸酯起始觸媒

- 亞硫醯氯來自Aldrich，觸媒去活化劑。

【0066】 根據DIN 53185，藉由滴定來測定所有預聚物之NCO含量。藉由GPC (測定二-異氰酸酯)與GC-MS (校正4,4'/2,4')之組合來測定MDI單體含量(二-異氰酸酯)。藉由¹³C NMR測定脲基甲酸化之程度。

【0067】 在以下實例中，含胺基甲酸酯基團之聚異氰酸酯組合物稱為反應性熱熔融組合物(RHM)。根據本發明製造之反應性熱熔融組合物產生具有< 1.0 wt%之單體二-異氰酸酯之組合物。

【0068】

1) 比較實例：基於純MDI之反應性熱熔融物(RHM)

使Suprasec[®] 1306 (純MDI)與Hoopol[®] F931預聚合至NCO值為3.0%。

使85.6 g Hoopol[®] F931在真空下在100°C下乾燥，且在冷卻至80°C之後，在氮氣氛下稱重至反應燒瓶中。添加14.4 g Suprasec[®] 1306，同時用氮覆蓋並劇烈攪拌。將溫度維持1.5小時，直至達到NCO值為3.0%且單體二-異氰酸酯含量為4.6%為止。

結論：基於純MDI之RHM (100%二-異氰酸酯)不能使得達成單體二-異氰酸酯含量< 1.0%。

【0069】

2) 比較實例：基於Suprasec[®] 2008之反應性熱熔融物(RHM)

使Suprasec[®] 2008 (來自MDI及聚醚多元醇之預聚物，NCO值10.2%；在25°C下黏度為1700 mPa.s)與Hoopol[®] F931 (市售聚酯多元醇)預聚合至NCO值為3.0%。

使42.5 g Hoopol[®] F931在真空下在100°C下乾燥，且在冷卻至80°C

之後，在氮氣氛下稱重至反應燒瓶中。添加57.5 g Suprasec[®] 2008，同時用氮覆蓋並劇烈攪拌。將溫度維持1.5小時，直至達到NCO含量為3.0%且單體二-異氰酸酯含量為4.1%為止。

結論：基於NCO值為10.2% (約26%二-異氰酸酯)之現有技術預聚物之RHM不能使得達成單體二-異氰酸酯含量 $< 1\%$ 。

【0070】

3) 本發明之實例：基於基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物之反應性熱熔融物(RHM)

脲基甲酸酯中間體係使用Zn AcAc作為脲基甲酸酯起始觸媒及亞硫酸鹽作為去活化劑之基於MDI及一元醇之預聚物(NCO值= 10.7%；單體二-異氰酸酯含量= 15.9%；在25°C下黏度= 2200 mPa.s；脲基甲酸化之程度：脲基甲酸酯/胺基甲酸酯比率= 6.9)。

使此脲基甲酸酯中間體預聚物與Hoopol[®] F931 (市售聚酯多元醇)進一步聚合至NCO值為1.5%。

使71.0 g Hoopol[®] F931在真空下在100°C下乾燥，且在冷卻至80°C之後，在氮氣氛下稱重至反應燒瓶中。添加29.0 g脲基甲酸酯，同時用氮覆蓋並劇烈攪拌。將溫度維持1.5小時，直至達到NCO含量為1.5%且單體二-異氰酸酯含量為0.4%為止。

結論：基於NCO值為10.7% (約15.9%二-異氰酸酯)之基於脲基甲酸酯之預聚物之RHM使得能夠達成單體二-異氰酸酯含量 $< 1.0\%$ 。

【0071】

4) 本發明之實例：基於基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物之反應性熱熔融物(RHM)

脲基甲酸酯中間體係使用Zn AcAc作為脲基甲酸酯起始觸媒及亞硫醯氯作為去活化劑之基於MDI及一元醇之預聚物(NCO值= 10.7%；單體二-異氰酸酯含量= 15.9%；在25°C下黏度= 2200 mPa.s；脲基甲酸化之程度：脲基甲酸酯/胺基甲酸酯比率= 6.9)。

使此脲基甲酸酯中間體預聚物與Hoopol[®] F931 (市售聚酯多元醇)進一步聚合至NCO值為1.0%。

使75.5 g Hoopol[®] F931在真空下在100°C下乾燥，且在冷卻至80°C之後，在氮氣氛下稱重至反應燒瓶中。添加24.5 g脲基甲酸酯，同時用氮覆蓋並劇烈攪拌。將溫度維持1.5小時，直至達到NCO含量為1.0%且單體二-異氰酸酯含量< 0.1%為止。

結論：基於NCO值為10.7% (約15.9%二-異氰酸酯)之基於脲基甲酸酯之預聚物之RHM使得能夠達成單體二-異氰酸酯含量< 0.1%。

【0072】

5) 本發明之實例：基於基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物之反應性熱熔融物(RHM)

脲基甲酸酯中間體係使用Zn AcAc作為脲基甲酸酯起始觸媒及亞硫醯氯作為去活化劑之基於MDI及一元醇之預聚物(NCO值= 9.5%；單體二-異氰酸酯含量= 10.4%；在25°C下黏度= 2040 mPa.s；脲基甲酸化之程度：脲基甲酸酯/胺基甲酸酯比率= 1.9)。

使此脲基甲酸酯中間體預聚物與Hoopol[®] F931 (市售聚酯多元醇)進一步聚合至NCO值為1.0%。

使72.3 g Hoopol[®] F931在真空下在100°C下乾燥，且在冷卻至80°C之後，在氮氣氛下稱重至反應燒瓶中。添加27.7 g脲基甲酸酯，同時用氮

覆蓋並劇烈攪拌。將溫度維持1.5小時，直至達到NCO含量為1.0%且單體二-異氰酸酯含量 $< 0.1\%$ 為止。

結論：基於NCO值為9.5% (約10.4%二-異氰酸酯)之基於脲基甲酸酯之預聚物之RHM使得能夠達成單體二-異氰酸酯含量 $< 0.1\%$ 。



201936687

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

包含具有異氰酸酯官能基團之組成的聚氨酯

【英文發明名稱】

POLYURETHANE COMPRISING FORMULATIONS WITH
ISOCYANATE FUNCTIONALITY

【中文】

本發明揭示含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物，其含有基於該聚異氰酸酯組合物之總重量不超過1 wt%之單體起始二-異氰酸酯、具有在0.1%-15%範圍內之NCO值，且其中該組合物包含胺基甲酸酯基團及脲基甲酸酯基團，且其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率係介於0.05與100之間。

【英文】

A urethane group-containing reactive polyisocyanate composition is disclosed which contains not more than 1 wt% of monomeric starting diisocyanate based on the total weight of said polyisocyanate composition, having an NCO value in the range 0.1-15%, and wherein said composition comprises urethane groups and allophanate groups and wherein the ratio of allophanate groups over urethane groups is between 0.05 and 100.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物，其含有基於該聚異氰酸酯組合物之總重量不超過1 wt%之單體起始二-異氰酸酯、具有在0.1%-15%範圍內之NCO值，且其中該組合物包含胺基甲酸酯基團及脲基甲酸酯基團，且其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率係介於0.05與100之間。

【第2項】

如請求項1之反應性聚異氰酸酯組合物，其中基於該聚異氰酸酯組合物之總重量，單體起始二-異氰酸酯分子之量低於0.5 wt%、較佳地低於0.1 wt%。

【第3項】

如請求項1至2中任一項之反應性聚異氰酸酯組合物，其中該NCO值係在0.8%-2%範圍內、較佳地在1%-2%範圍內，最佳地該NCO值為大約1%。

【第4項】

如請求項1至2中任一項之反應性聚異氰酸酯組合物，其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之該比率係大於0.1、較佳地大於1。

【第5項】

一種製備如請求項1至4中任一項之反應性聚異氰酸酯組合物之方法，該方法包含將至少以下化合物混合：

基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物，其含有基於該預聚物之總重量 ≥ 0.1 wt%且 ≤ 25 wt%之單體二-異氰酸酯化合物且具有在5%-

15%範圍內之NCO值，及

異氰酸酯反應性組合物，其含有具有介於1與10之間的官能度且分子量在100-10000範圍內之異氰酸酯反應性化合物，且

其中該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物係至少一種聚異氰酸酯化合物與異氰酸酯反應性化合物之反應產物，該異氰酸酯反應性化合物係選自分子量在32 g/mol-2000 g/mol、較佳地36 g/mol-2000 g/mol範圍內之一元醇，且其中脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率係高於0.05。

【第6項】

如請求項5之方法，其中該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物含有基於該預聚物之總重量 ≥ 5 wt%且 ≤ 20 wt%、較佳地 ≥ 8 wt%且 ≤ 15 wt%之單體起始二-異氰酸酯化合物。

【第7項】

如請求項5之方法，其中在該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物中，脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之該比率係在1-100範圍內。

【第8項】

如請求項5至7中任一項之方法，其中該基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯中間體預聚物具有在8%-12%範圍內之NCO值。

【第9項】

如請求項5至7中任一項之方法，其中該等一元醇係選自聚氧化烯聚醚一元醇、聚酯一元醇及經修飾之蓖麻油一元醇，其具有32 g/mol-1000 g/mol、較佳地100 g/mol-1000 g/mol、更佳地250 g/mol-750 g/mol之平

均分子量。

【第10項】

如請求項5至7中任一項之方法，其中用於製備該聚異氰酸酯中間體預聚物之該等聚異氰酸酯化合物係選自基於二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)之聚異氰酸酯，其根據有機聚異氰酸酯混合物之總重量計算具有 < 40 wt%之2,4 MDI、較佳地在10 wt%至40 wt%範圍內之2,4 MDI。

【第11項】

如請求項5至7中任一項之方法，其中用於與該脲基甲酸酯中間體預聚物反應之該等異氰酸酯反應性化合物具有介於1.8與10之間、較佳地介於較佳2至4之間的官能度。

【第12項】

如請求項5至7中任一項之方法，其中用於與該脲基甲酸酯中間體預聚物反應之該等異氰酸酯反應性化合物係選自包含以下各項之群：聚醚、聚酯、丙烯酸多元醇、蓖麻油及經修飾之蓖麻油、聚丁二烯、聚烯烴，較佳地選自聚酯多元醇。

【第13項】

一種基於脲基甲酸酯之聚異氰酸酯**中間體預聚物**，其適於製造如請求項1至4中任一項之含脲基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物，該中間體預聚物係至少一種聚異氰酸酯化合物與至少一種異氰酸酯反應性化合物之反應產物，該至少一種異氰酸酯反應性化合物係選自分子量在32 g/mol-2000 g/mol、較佳地36 g/mol-2000 g/mol範圍內之一元醇，且該中間體預聚物具有以下特性：

含有基於該預聚物之總重量 ≥ 0.1 wt% 且 ≤ 25 wt%、較佳地 ≥ 5

wt%且 ≤ 20 wt%之單體二-異氰酸酯化合物，且

具有在5%-15%範圍內、較佳地在8%-12%範圍內之NCO值，且

脲基甲酸酯基團相對於胺基甲酸酯基團之比率高於0.05且較佳地在1-100範圍內。

【第14項】

如請求項1至4中任一項之含胺基甲酸酯基團之反應性聚異氰酸酯組合物之**用途**，其用於製造密封劑、塗層、黏著劑及彈性體。