



(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 201833164 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：106114699

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*C08G18/02 (2006.01)**C08G18/09 (2006.01)**C08G18/22 (2006.01)**C08G18/48 (2006.01)**C08G18/72 (2006.01)**C08G18/73 (2006.01)**C08G18/79 (2006.01)**C08J5/04 (2006.01)*

(30)優先權：2016/05/04

歐洲專利局

16168334.7

(71)申請人：科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)  
德國(72)發明人：哈克 海科 HOCKE, HEIKO (DE)；馬堤納 馬修亞斯 MATNER, MATHIAS  
(DE)；艾契頓 德克 ACHTEN, DIRK (DE)；漢茲 保羅 HEINZ, PAUL (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：0 共 42 頁

(54)名稱

製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING A COMPOSITE POLYISOCYANURATE MATERIAL

(57)摘要

本發明關於一種製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法，包含下述步驟：a)提供一包含寡聚的聚異氰酸酯類及低量的單體二異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物 A)，「低量的單體二異氰酸酯類」意指該聚異氰酸酯組成物 A)具有單體二異氰酸酯類的含量不超過 20 重量%，及 b)在至少一種纖維填料 B)及三聚化催化劑 C)之存在下催化三聚化該聚異氰酸酯組成物 A)以得到聚異氰脲酸酯複合材料，在此該三聚化催化劑 C)包含至少一種金屬鹽及/或四級銨鹽。本發明進一步關於可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料及關於其用於製造組件之用途，及關於構成為或包含根據本發明聚異氰脲酸酯複合材料之組件。

The invention relates to a process for producing a composite polyisocyanurate material, comprising the following steps: a) providing a polyisocyanate composition A) which comprises oligomeric polyisocyanates and is low in monomeric diisocyanates, "low in monomeric diisocyanates" meaning that the polyisocyanate composition A) has a content of monomeric diisocyanates of not more than 20% by weight, and b) catalytically trimerizing the polyisocyanate composition A) in the presence of at least one fibrous filler B) and of a trimerization catalyst C) to give the composite polyisocyanurate material, where the trimerization catalyst C) comprises at least one metal salt and/or quaternary ammonium salt. The invention further relates to composite polyisocyanurate materials obtainable by the process according to the invention and to the use thereof for production of a component, and to components consisting of or comprising a composite polyisocyanurate material according to the invention.

# 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)

製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING A COMPOSITE POLYISOCYANURATE  
MATERIAL

## 【技術領域】

【0001】 本發明關於一種製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法，關於可由其獲得的聚異氰脲酸酯複合材料，還有關於這類聚異氰脲酸酯複合材料用於組件製造之用途及關於構成為或包含根據本發明聚異氰脲酸酯複合材料之組件。

## 【先前技術】

【0002】 由一聚合物基質及一纖維填料構成的纖維-強化的複合材料發現主要係用作為輕量建築材料，例如在機動車輛構造、造船、飛機構造、運動領域、建築業、油業、及電力與能源領域。而該聚合物基質固定該纖維填料，確保負荷轉移及保護該纖維填料不受環境影響，該纖維填料的任務為(例如)引導沿著該纖維的負荷。

【0003】 藉由聚合物基質與纖維填料之合適組合手段，可以獲得具有改良的機械及物理性質之纖維-強化的複合材料，相比於單個聚合物基質。

【0004】 基本上，用於纖維-強化的複合材料之聚合物基質材料為不飽和的聚酯(UP)及聚乙炔基(VP)樹脂、環氧化物及(至最近)還有芳香族聚胺基甲酸酯(PU)系統。這些已知的聚合物基質材料在複合材料中有不足的耐風化性的缺點，及因此當戶外使用時基本上必須漆有耐候的漆料。在某些情況下諸如此塗漆操作結合有相當複雜性，因為耐候的漆料層常常只在纖維-強化的複合材料表面上黏附差，尤其是當在組件製造中必須使用分離劑時。因此期望提供具良好耐風化性的複合材料。

【0005】 具聚異氰脲酸酯結構組成的聚合物基本上已知它們良好熱穩定性及耐化學性。特別是具以脂族異氰酸酯類為基底的聚異氰脲酸酯內容物的聚胺基甲酸酯漆料另外具有非常良好耐風化性。然而，欲得到聚異氰脲酸酯塑料的二異氰酸酯類之完全三聚化反應係難以監控的。針對這理

由，脂族聚異氰脲酸酯類迄今基本上已只發現在漆料及黏著劑化學中實際用作為聚胺基甲酸酯系統之交聯劑，其製造涵蓋在低轉換率下停止該三聚化反應及移除過量未反應的單體二異氰酸酯。因此，DE 31 00 263；GB 952 931，GB 966 338；US 3 211 703，US 3 330 828，EP 0 056 159 B1及DE 32 19 608 A1設想在由脂族及混合的脂族與芳香族單體二異氰酸酯類進行的以聚異氰脲酸酯類為基底之交聯劑的製造中，利用很精確的溫度控制在稀釋液中或只達到低轉換值下進行該反應。具體言之於此沒有形成任何完全交聯的聚異氰脲酸酯塑料，只形成低黏度的寡聚的、可溶的產物。

【0006】 此外，已嘗試合成以脂族耐候的異氰酸酯類為基底的完全交聯的聚異氰脲酸酯塑料。

【0007】 例如，*European Polymer Journal*, vol. 16, 147-148 (1980)敘述於40°C的低溫下單體1,6-二異氰酸己酯(HDI)很低的催化三聚化反應，以得到清澈透明的聚異氰脲酸酯塑料。針對這目的，然而，需要很高催化劑濃度的二甲氧基二丁基錫(約10重量%)作為三聚化催化劑，而這些在產品的熱穩定性及色彩穩定性上具有嚴重負面影響。無法測得玻璃轉移溫度(Tg)及熱的耐熱性。無法測得在固體材料內的游離異氰酸酯基團含量。只測得於室溫下的拉伸剪切強度，並顯示相當低數值。無法得到其它二異氰酸酯類諸如IPDI、TDI或MDI的固體。更且，所需的長反應時間是不經濟的且不適用於許多加工操作。

【0008】 *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極其緩慢的催化劑之單體HDI之三聚化反應，以得到聚異氰脲酸酯。然而，沒有再進一步敘述NCO基團的確切轉換率及這固體材料的性質。

【0009】 論文*Theo Flipsen : "Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers 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HDI之三聚化反應。所獲得的聚異氰脲酸酯，其據稱具有良好光學、熱的及機械性質，在論文內文中研究它的光學應用的適用性，尤其是作為聚合性光學纖維。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或室溫下的預先反應及於至多140°C的溫度下的

進一步反應，為在整個大於24小時的長時間下獲得具有140°C的玻璃轉移溫度( $T_g$ )之高透明性聚異氰脲酸酯類。在工業規模上所述方法的缺點是它是有問題實施的複雜反應體系之緩慢多階段方法。更且，用作為催化劑的釹/冠醚錯合物非常昂貴及因此用在工業規模方法是不經濟的。由Theo Flipsen的研究還已知是在整個全部三聚化反應中總是存在單體HDI。因此即使在隨著時間遷移至表面及經由接觸或蒸發進入人體內之完成的聚異氰脲酸酯複合材料中，不可能完全排除存在的少量游離部分的單體HDI。因此期望安全處理完成的聚異氰脲酸酯複合材料成分，其沒有單體從該完成的聚異氰脲酸酯塑料中釋出或(較好是)其製造完全沒有使用單體。

【0010】 GB 1 335 958敘述聚異氰脲酸酯複合材料之製法，係藉在苺基二甲基胺/苺基縮水甘油醚混合物作為催化劑存在下以亞甲基二苺基異氰酸酯(MDI)與三甲基六亞甲基二胺(TMHDl)的2:1 混合物浸漬玻璃纖維織物。該聚異氰脲酸酯塑料藉由整個長時間於50°C 16小時，於100°C 1小時，於150°C 1小時及於180°C 3小時的複雜溫度體系手段固化的。所述方法花費很長時間及由於複雜反應體系故難以在工業規模上實施。

【0011】 *European Polymer Journal*, Vol. 14, 675-678 (1978)敘述HDI-系聚異氰脲酸酯塑料及聚異氰脲酸酯複合材料之製法。這些具備類似或較好性質，相比於聚酯或環氧化物複合材料。然而，這方法體系，隨著需要以約0.5重量%的最適催化劑濃度的雙(三丁基錫)氧化物超過24小時長反應時間，在工業上不經濟的及因此不能實施。

【0012】 WO 2015/166983敘述異氰脲酸酯塑料在LED之封膠化合物(potting compounds)製造之用途。製法係以寡聚的聚異氰酸酯類的聚合反應為基礎。只製得小量固體。未揭示聚醚類用於活化催化劑之用途。

【0013】 US 6,133,397敘述由聚異氰脲酸酯類形成的及藉寡聚的聚異氰酸酯類之聚合反應獲得的塗料，但其不是固體。

【0014】 在專利申請案US 2009/005517 A1, Bleys et al.敘述聚異氰脲酸酯複合材料之製法。然而，於此只引用以芳香族聚異氰酸酯類為基礎的實例。而這些已知具備差的風化特性。沒有提到相關於所製得的芳香族聚異氰脲酸酯複合材料的分析結果。由表的實施例5還顯見在催化劑系統中的聚乙二醇類(EO聚醚類)，在使用純芳香族聚異氰酸酯類情況下，產生很短

適用期(pot lives)(剛好低於800秒)其使實際實施困難或不可行。沒有探討關於脂族聚異氰酸酯類的研究或理論討論及其與芳香族異氰酸酯類的可能差異性。使用脂族聚異氰酸酯類延長適用期及改良風化性質的優點，或即使聚乙二醇類(EO聚醚類)與鹼金屬鹽類及脂族聚異氰酸酯類的組合，未被提及或說明。

【0015】 在先前技術中敘述的聚異氰脲酸酯塑料的製備主要由本質類似的脂族及芳香族的液體單體二異氰酸酯類(e.g.硬脂醯基二異氰酸酯，十二烷基二異氰酸酯，癸基二異氰酸酯，壬基二異氰酸酯，辛基二異氰酸酯，HDI，BDI，PDI，IPDI，H12MDI，TDI，MDI，NDI，NBDI)進行。欲得到聚異氰脲酸酯類的三聚化反應之放熱量(exothermicity)係如此高(-75 kJ/mol的NCO)，其由單體聚異氰酸酯類進行的反應不能以可實行方式進行，特別是在具高異氰酸酯含量(e.g.丁烷1,4-二異氰酸酯(BDI)，五亞甲基1,5-二異氰酸酯(PDI)，六亞甲基1,6-二異氰酸酯(HDI)，三異氰酸基壬烷(TIN))的廉價單體聚異氰酸酯類情況下。這尤其是相對於工業應用所需的大規模及如基本上在高度放熱聚合方法情況下在固體內發生的絕熱條件是事實的。在先前技術中，因此迄今該三聚化反應利用嚴格溫度監測只以小量物質來執行。

【0016】 狀態的絕熱變化為熱力學操作，其中系統隨著它的環境從一個狀態轉換至另一個沒有交換熱能的狀態。「絕熱條件」據了解於此意指無法將在放熱反應中釋放的反應熱完全消散至環境。因而基本上不可能在固體中達到均勻條件，及特別是在固體內現有的「絕熱的」條件在快速反應情況下可以在放熱反應情況下產生局部顯著的溫度增加。這些局部熱點(local hotspots)其中有關功能性同質的產物製造是極其關鍵的。

【0017】 其他問題是芳香族單體二異氰酸酯類及許多芳基芳香族或脂環族單體二異氰酸酯類可以是只有低轉換率的均-及共-三聚的。常常需要添加塑化或共-溶解共反應物。此外，在高異氰酸酯殘餘量下會凍結反應及獲得基本上不透明且變色的產物。使用塑化及共-溶解共-反應物的缺點依次因為這些產生較低化學且熱惰性的構造單元諸如脲甲酸酯類、脲類、胺基甲酸酯類、硫代胺基甲酸酯類及噁唑烷酮類、聚酯類、聚醚類，及於高溫下產生脲二酮類同時隨後碳二醯亞胺化反應(carbodiimidation)及二氧化碳去除反應，及產生非對稱的異氰脲酸酯類。具有實質上或專有異氰脲酸酯

結構作為構造單元的聚異氰脲酸酯塑料之製造因此不可行。

【0018】 可以溫度監控，尤其即使在成形體的每個最小體積單元中，在高度轉換的聚異氰脲酸酯塑料之製造中有重大含義因為，由於在絕熱條件下單體起動材料的高異氰酸酯含量在三聚化反應中基本上普遍是固體，由於放熱反應，溫度局部地超過300℃，i.e.(例如)高於單體HDI的閃點(flashpoint)140℃及單體HDI的沸點255℃及甚至高達HDI的自燃點溫度454℃。因此，高溫會導致產品直接破壞或甚至單體聚異氰酸酯類的原位蒸發及自燃。

【0019】 除了產生自單體二異氰酸酯類對職業衛生的損傷或所釋出的破壞產品，於此麻煩是於相對高溫下形成氣泡。形成氣泡(例如)為透過脲二酮形成反應及隨後碳二醯亞胺與二氧化碳去除反應的副反應結果。由單體二異氰酸酯類進行製得的固體聚異氰脲酸酯塑料體因此基本上具有氣泡，呈暗色及因此不能滿足相關於外觀、密度、電氣絕緣特性及機械的性質之特殊要求。

【0020】 前述方法的共同特點為於低溫下起動三聚化反應。較高三聚化反應溫度，特別是起動三聚化反應時，只能從單體聚異氰酸酯類進行是難以受控制的，及產生大量的以脲二酮類及碳二醯亞胺類形式的副反應，及因而氣泡形成的原因係為二氧化碳去除反應結果及獲得的產品變色。唯一例外是在高濃度的極其惰性的(sluggish)催化劑存在下的三聚化反應，例如氧化三丁基錫。因此進行的初步反應，其基本上花費數小時，對聚異氰脲酸酯複合材料的製造而言欲於100℃以上溫度下得到約50%的低異氰酸酯轉換率係過於昂貴且不便利及因此在工業規模上並不受矚目。

【0021】 所述方法的其他共通特點為它們不能夠在高效率工業方法中得到高度轉換的聚異氰脲酸酯複合材料，特別是在高度放熱反應情況下基本上發生在固體內的絕熱條件之下，尤其是彼等實質上沒有以變色、不均勻性及不需要的氣泡形式的棘手缺陷，而是具有良好的耐風化性及良好機械性質諸如高玻璃轉移溫度(Tg)及高拉伸強度。先前技術已知的方法也不可能在開放式反應容器中於升高溫度下執行聚合反應而沒有將單體二異氰酸酯類明顯釋入環境內之風險。相比之下，工業上高效率方法特點為高轉換速率及高方法安全性，就職業衛生而論，還有再現性。

【0022】 由於難以控制欲得到聚異氰脲酸酯塑料之單體異氰酸酯類三聚化反應，其在複合材料中實際用作為聚合物基質材料，儘管它們有優異耐風化性，迄今在工業規模上已沒有任何意義。對於全是先前技術已知的纖維-強化的聚異氰脲酸酯複合材料的範圍，它們似乎需要改良相關的聚異氰脲酸酯基質材料的製造條件，諸如反應時間及控制。

### 【發明內容】

【0023】 因此本發明之目的係欲提供一種實際上可易於實行的、高效率的用於製造耐風化的纖維-強化的聚異氰脲酸酯複合材料之工業方法，其尤其是特點為短反應時間及簡單反應體系。所獲得的纖維-強化的聚異氰脲酸酯複合材料還應是實質上沒有以變色、不均勻性及不希望氣泡形式之棘手缺陷。

【0024】 按照本發明藉這目的係根據申請專利範圍第1項之製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法及根據申請專利範圍第13項之可由其獲得的聚異氰脲酸酯複合材料來達到的。

【0025】 本發明的有利組態在附屬項中具體指明及在下文中單獨闡述，如本發明的通常概念。

【0026】 本發明提供一種製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法，包含下述步驟：

- a) 提供一聚異氰酸酯組成物A)其包含寡聚的聚異氰酸酯類及低量的單體二異氰酸酯類，「低量的單體二異氰酸酯類」意指該聚異氰酸酯組成物A)具有單體二異氰酸酯類的含量不超過20重量%，及
- b) 在至少一種纖維填料B)及三聚化催化劑C)之存在下催化三聚化該聚異氰酸酯組成物A)，以得到該聚異氰脲酸酯複合材料，其中該三聚化催化劑C)包含至少一種四級銨鹽及/或金屬鹽。

【0027】 本發明進一步提供可藉該方法獲得的聚異氰脲酸酯複合塑料及其用於製造組件之用途，還有構成為或包含根據本發明聚異氰脲酸酯複合材料之組件。

【0028】 已發現，令人驚訝地，寡聚的聚異氰酸酯類在油漆化學中已知作為交聯劑，在作為催化劑的四級銨鹽類及/或金屬鹽類(尤其是乙酸鉀與錯合劑)及纖維填料之存在下，即使在絕熱條件之下，可以快速且高效地聚

合，以得到具有優異耐風化性及耐化學性、還有高熱穩定性及良好機械性質之聚異氰脲酸酯複合材料。在使用寡聚的聚異氰酸酯類情況下，即使在絕熱溫度體系情況下，產生氣泡、不均勻性及尤其是變色之副反應實質上同樣被抑制及該反應可以再現及控制方式進行。根據本發明之方法允許在準-絕熱條件之下製造聚異氰脲酸酯複合材料而沒有所用的材料或期望的反應產物破裂或其在高於它們沸點下加熱。

【0029】 在偏離先前技術所述方法，在根據本發明方法中該三聚化反應還可以於高溫下及以短反應時間進行而沒有觀察到先前技術的缺失，諸如氣泡形成及變色。實際實驗已證明(例如)完全的三聚化反應可以於適當高於100°C的溫度下進行。特別有利是，該三聚化反應於高於所期望的產物的玻璃轉移點的溫度下進行。更且，實際實驗已證明藉根據本發明方法的完全三聚化反應可以(例如)適當低於30分鐘的反應時間。

【0030】 相比於先前技術的已知方法，藉根據本發明方法之三聚化反應可以在開放式反應系統中進行而沒有單體二異氰酸酯類明顯釋入環境內之風險。這尤其是提供職業衛生優點及允許成本效益的方法體系。

【0031】 具低單體含量的根據本發明方法的其他優點為在欲得到完成的組件或固體之樹脂交聯中的體積收縮率(volume shrinkage)是很低的，及因此可以提供具有高尺寸精確性及低內應力之組件。

#### 【圖式簡單說明】

【0032】 無

#### 【實施方式】

【0033】 體積收縮率依此項技術領域熟悉者了解意指欲得到塑料的樹脂交聯過程中的體積變化，乃因為在反應性樹脂的密度與固化的塑料的密度有差異。通常，樹脂的密度比交聯的塑料的密度低，意即在固化期間體積減少(體積收縮率)。結果是，首先改變了外部尺寸，及其次是在組件內發生可能影響機械性質的內部應力。

【0034】 當於此提到「固體」，這意指一本體其中由於它的體積無法以足夠速度使在三聚化反應中發生的熱完全散發到環境及，因此，在固體內會發生局部熱點(local hotspots)，意即在特定時間之期間內產生更多能量的三聚化反應則可以在這時間內釋放到環境。更特別是，如於此所用的「固



體」為一本體具有，在它的最低膨脹方向，厚度為至少0.1 mm，較佳至少0.5 mm，更佳至少1 mm，尤其是至少2 mm及最佳至少5 mm。更特別是，如於此所用的「固體」不是薄膜、漆層或膜片。

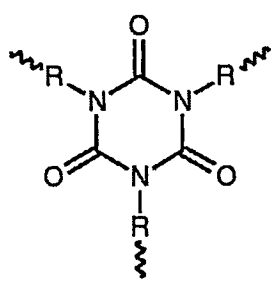
【0035】 如於此所用的「聚異氰脲酸酯複合材料」為一複合材料 其中該聚合物基質材料為一含有聚異氰脲酸酯的聚合物。該聚合物基質材料還可主要或全部由聚異氰脲酸酯構成。由聚異氰脲酸酯類與其它塑料的摻合物組成的聚合物基質材料同樣被於此所用的術語「聚異氰脲酸酯複合材料」所涵蓋。

【0036】 當於此論及「材料」，這意指一產物其於室溫下實質上尺寸穩定的 – 與(例如)凝膠或液體相比之下。術語「材料」(如於此所用的)包括所有常用類別的塑料，i.e.特別是包括熱固性塑膠、熱塑性塑膠及彈性體。

【0037】 當於此論及「聚異氰酸酯組成物A)」，尤其是對「提供聚異氰酸酯組成物A)」，這意指該聚異氰酸酯組成物A)存在且用作為反應物。

【0038】 如於此所用的「聚異氰脲酸酯」為任何具有複數個異氰脲酸酯構造單元之分子，例如至少十個異氰脲酸酯構造單元。具有單個異氰脲酸酯構造單元之分子可指稱為「異氰脲酸酯」。

【0039】 特徵的環狀異氰脲酸酯構造單元示於下述結構式：



【0040】 異氰脲酸酯類及聚異氰脲酸酯類可以藉異氰酸酯類及聚異氰酸酯類之環三聚化反應而獲得。由單體二異氰酸酯類進行的常見操作的環三聚化反應為 – 如上所述 – 一強放熱反應。這會大大地限制了仍可工業上及高效地達成的三聚化反應之選用及程度。

【0041】 如於此所用的術語「聚異氰酸酯」為在分子中含有二個或以上的異氰酸酯基團之化合物集合名詞(依此項技術領域熟悉者了解係意指一般結構–N=C=O之游離的異氰酸酯基團)。這些聚異氰酸酯類的最簡單及最重要的代表為二異氰酸酯類。這些具有一般結構O=C=N–R–N=C=O，式中R

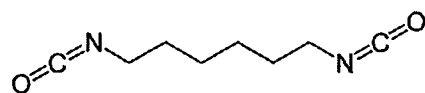
基本上代表脂族、脂環族及/或芳香族基。

【0042】 由於多官能度 ( $\geq 2$ 個異氰酸酯基團)，可以使用聚異氰酸酯類以製備多種聚合物(e.g.聚胺基甲酸酯類，聚脲類及聚異氰脲酸酯類)及低分子量化合物(例如胺基甲酸酯預聚物或彼等具有脲二酮、異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構)。

【0043】 當於此通常論及「聚異氰酸酯類」，這意指單體及/或寡聚聚異氰酸酯類。對了解本發明之許多範疇，然而，重要是區分單體二異氰酸酯類與寡聚的聚異氰酸酯類之間。當於此論及「寡聚的聚異氰酸酯類」，這意指由至少二個單體二異氰酸酯分子形成的聚異氰酸酯類，i.e.一化合物構成為或含有由至少二個單體二異氰酸酯分子形成的反應產物。

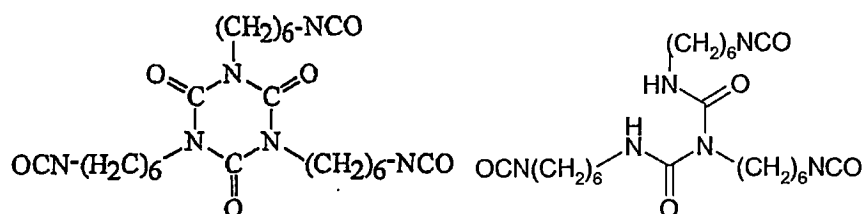
【0044】 由單體二異氰酸酯類製備寡聚的聚異氰酸酯類於此還係指為單體二異氰酸酯類的改質作用。如於此所用的這「改質作用」意指單體二異氰酸酯類的反應以得到具有脲二酮、異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構之寡聚的聚異氰酸酯類。

【0045】 例如，六亞甲基二異氰酸酯(HDI)為一「單體二異氰酸酯」，乃因為它含有二個異氰酸酯基團而不是至少二個聚異氰酸酯分子的反應產物：



HDI

【0046】 由至少二個HDI分子形成及仍具有至少二個異氰酸酯基團的反應產物，相比之下，在本發明內文中為「寡聚的聚異氰酸酯類」。此類「寡聚的聚異氰酸酯類」的代表物為，由單體HDI進行(例如)HDI異氰脲酸酯及HDI縮二脲，其每個係由三個單體HDI單元所形成：



HDI 異氰脲酸酯

HDI 縮二脲

(理想化結構式)

【0047】 「聚異氰酸酯組成物A)」在本發明內文中係指在起始反應混合物中的異氰酸酯成分。換言之，在具有異氰酸酯基團的起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)因此用作為根據本發明方法的反應物。當於此論及「聚異氰酸酯組成物A)」，尤其是論及「提供聚異氰酸酯組成物A)」，這意指該聚異氰酸酯組成物A)存在並用作為反應物。

【0048】 根據本發明，該聚異氰酸酯組成物A)包含寡聚的聚異氰酸酯類及低量的單體二異氰酸酯類，「低量的單體二異氰酸酯類」意指該聚異氰酸酯組成物A)具有單體二異氰酸酯類的含量不超過20重量%。

【0049】 「低量的單體」及「低量的單體聚異氰酸酯類」於此相關聯於聚異氰酸酯組成物A)被同義地使用。

【0050】 在本發明之一項具體實施中，以在各情況下聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準，該聚異氰酸酯組成物A)完全由或由一至少80%、85%、90%、95%、98%、99%或99.5重量%範圍的寡聚的聚異氰酸酯類構成。較佳地，以在各情況下聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準，該聚異氰酸酯組成物A)完全由或由一至少 99.7%、99.8%或99.9重量%範圍的寡聚的聚異氰酸酯類構成。此寡聚的聚異氰酸酯類的含量係以該聚異氰酸酯組成物A)為基準，意即它們在根據本發明方法期間不是(譬如)以中間物形成，而是在反應一開始時已存在於用作為反應物的聚異氰酸酯組成物A)中。

【0051】 所用的聚異氰酸酯組成物A)為低量的單體。實際上，作為聚異氰酸酯組成物A)，這尤其是可藉使用製備方法涵蓋的寡聚的聚異氰酸酯類來達成，在實際改質反應後，在每個情況下至少一其他方法步驟用於去除未轉換的過量單體聚異氰酸酯類。以具體實際相關性方式，這單體去

除可藉本身已知方法來執行，較佳藉在高真空下薄-膜蒸餾或藉以對異氰酸酯基團呈現惰性的合適溶劑萃取，該溶劑例如脂族或環脂族烴類諸如戊烷、己烷、庚烷、環戊烷或環己烷。

【0052】 在本發明之一項具體實施中，根據本發明的聚異氰酸酯組成物A)可藉改質單體聚異氰酸酯類與隨後去除未轉換的單體而獲得。

【0053】 在先前技術中所述的製造聚異氰脲酸酯塑料之方法非常實質地使用單體聚異氰酸酯類，i.e.單體二異氰酸酯類，作為反應物，意即催化三聚純的單體聚異氰酸酯類或富含單體聚異氰酸酯組成物。

【0054】 在本發明之一項具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)包含寡聚的聚異氰酸酯類且包括不超過20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%、1%或0.5重量%(以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準)的單體聚異氰酸酯類。較佳地，該聚異氰酸酯組成物A)包含寡聚的聚異氰酸酯類且包括不超過0.3%、0.2%或0.1重量%(以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準)的單體聚異氰酸酯類。

【0055】 在本發明之特定具體實施中，使用一聚異氰酸酯組成物A)其包含寡聚的聚異氰酸酯類及不含或本質上不含單體聚異氰酸酯類。「本質上不含」意指單體聚異氰酸酯類的含量為不超過0.5重量%，以該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。令人驚訝是，這產生低得多的體積收縮率。這反應的相對低放熱量另外仍允許獲得高品質聚異氰脲酸酯塑料，儘管是在更快速且嚴苛的反應條件下。

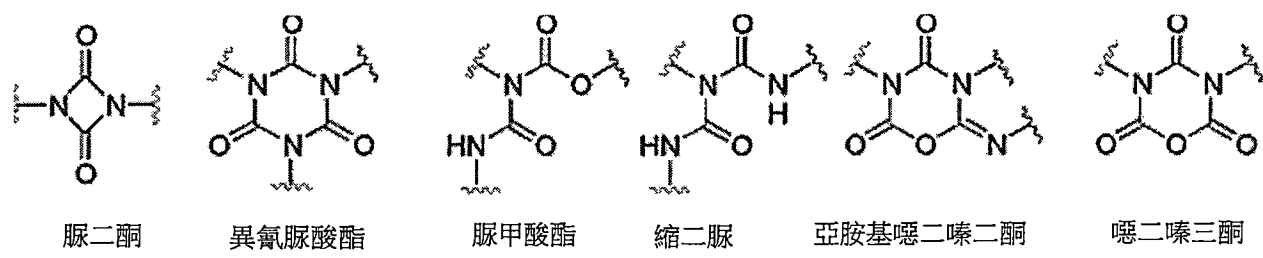
【0056】 在本發明之進一步特定具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)可包含一或多種額外之單體二異氰酸酯類。在這內文中，「額外之單體二異氰酸酯」意指它不同於用於存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的寡聚的聚異氰酸酯類製備之單體聚異氰酸酯類。額外之單體二異氰酸酯的添加可有利於達到具體技術效果，在加工過程中，例如特定硬度、期望的彈性或伸長率、或期望的玻璃轉移溫度或黏度。確立特定實際關聯性的結果係當該聚異氰酸酯組成物A)具有一部分的額外之單體二異氰酸酯在該聚異氰酸酯組成物A)中的比率不超過20重量%，尤其是不超過15重量%或不超過10重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。較佳地，該聚異氰酸酯組成物A)具有一額外之單體二異氰酸酯的含量不超過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。

【0057】 在根據本發明方法之進一步特定具體實施中，該聚異氰酸酯組成物A)可含有具有異氰酸酯官能度為1的單體單異氰酸酯類或具有異氰酸酯官能度大於2 (i.e.每分子具有超過2個異氰酸酯基團)的單體異氰酸酯類。為了影響該聚異氰酸酯塑料的網絡密度及/或玻璃轉移溫度，已發現添加具有異氰酸酯官能度為1的單體單異氰酸酯類或具有異氰酸酯官能度大於2的單體異氰酸酯類是有利的。該聚異氰酸酯組成物A)的平均異氰酸酯官能度大於1，較佳大於1.25，尤其是大於1.5，更佳大於1.75及最佳大於2。該聚異氰酸酯組成物A)的平均異氰酸酯官能度可以藉存在於該聚異氰酸酯組成物A)的全部聚異氰酸酯分子的異氰酸酯官能度總和除以存在於該聚異氰酸酯組成物A)的聚異氰酸酯分子數目。確立特定實際關聯性的結果係當該聚異氰酸酯組成物A)具有一部分的具異氰酸酯官能度為1的單體單異氰酸酯類或具有異氰酸酯官能度大於2的單體異氰酸酯類之比率在該聚異氰酸酯組成物A)中不超過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)含一具有異氰酸酯官能度為1的單體單異氰酸酯類或具有異氰酸酯官能度大於2的單體異氰酸酯類之含量不超過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，在根據本發明的三聚化反應中未使用具有異氰酸酯官能度為1的單體單異氰酸酯或具有異氰酸酯官能度大於2的單體異氰酸酯。

【0058】 於此所述的寡聚的聚異氰酸酯類基本上藉改質單純的脂族、環脂族、芳脂族及/或芳香族單體二異氰酸酯類或此類單體二異氰酸酯類的混合物而獲得的。

【0059】 該寡聚的聚異氰酸酯類可，按照本發明，尤其是具有脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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，該寡聚的聚異氰酸酯類具有下述寡聚結構類型之至少一種或其混合物：



【0060】 已發現，令人驚訝是，可以有利的使用至少二種寡聚的聚異氰酸酯類的混合物之寡聚的聚異氰酸酯類，該至少二種寡聚的聚異氰酸酯類就結構而論不同。這結構較佳選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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，及其混合物。相比於利用剛好一個定義的結構的寡聚的聚異氰酸酯類之三聚化反應，這類的起動混合物尤其是可以在Tg值上產生影響，其對於許多應用是有利的。

【0061】 在根據本發明之方法中，適宜係予以使用一聚異氰酸酯組成物A)，其由至少一種具有縮二脲、脲甲酸酯、異氰脲酸酯及/或亞胺基噁二嗪二酮結構及其混合物之寡聚的聚異氰酸酯構成。在根據本發明之方法中，適宜係予以使用一聚異氰酸酯組成物A)，其含有不超過50 mol%，較佳不超過40 mol%，更佳不超過30 mol%，甚至更佳不超過20 mol%、10 mol%、5 mol%、3 mol%、2 mol%、1 mol%，及尤其是沒有任何具有胺基甲酸酯結構之寡聚的聚異氰酸酯類，例如胺基甲酸酯預聚物。

【0062】 在另一具體實施中，該含有寡聚的聚異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)為一種含有剛好單個定義的寡聚結構，例如只有或大部分是異氰脲酸酯結構。一般，如製備的結果，然而，在該聚異氰酸酯組成物A)中總是有數種存在彼此並列的不同寡聚結構。

【0063】 在本發明內文中，一聚異氰酸酯組成物A)被視為單個定義的寡聚結構之聚異氰酸酯組成物，當選自脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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結構存在範圍為至少50 mol%、較佳地60 mol%、更佳地70 mol%、尤佳地80 mol%及特別是90 mol%，以在各情況下存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構總和為基準。

【0064】 在根據本發明之方法中，在進一步具體實施中，使用單個定義的寡聚結構之聚異氰酸酯組成物A)，該寡聚結構係選自脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構及存在範圍為至少50 mol%、較佳地60 mol%、更佳地70 mol%、尤佳地80 mol%及特別是90 mol%，以在各情況下存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構總和為基準。

【0065】 在進一步具體實施中，該寡聚的聚異氰酸酯類為彼等主要具有異氰脲酸酯結構及其可含有上述脲二酮、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構僅作為副產物。因此，本發明之一項具體實施設想了單個定義的寡聚結構之聚合物組成物A)之用途，該寡聚結構為異氰脲酸酯結構及存在範圍為至少50 mol%、較佳地60 mol%、更佳地70 mol%、尤佳地80 mol%及特別是90 mol%，以在各情況下存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構總和為基準。

【0066】 同樣可以按照本發明使用非常實質地不具異氰脲酸酯結構之寡聚的聚異氰酸酯類，及主要含有至少一種上述脲二酮、胺基甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構類型。在本發明之特定具體實施中，以各情況下存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構總和為基準，該聚異氰酸酯組成物A)構成範圍為50 mol%、較佳地60 mol%、更佳地70 mol%、尤佳地80 mol%及特別是90 mol%的具有選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、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構成群組之結構類型的寡聚的聚異氰酸酯類。

【0067】 本發明之進一步具體實施，以存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構總和為基準，設想使用具有低於50 mol%、較佳低於40 mol%、更佳低於30 mol%及尤佳低於20

mol%、10 mol%或5 mol%的異氰脲酸酯結構之低-異氰脲酸酯的聚異氰酸酯組成物A)。

【0068】 本發明之進一步具體實施設想使用單個定義的寡聚結構類型之聚合物組成物A)，所述寡聚結構類型係選自包括脲二酮、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構成群組及這結構類型存在範圍為至少50 mol%、較佳地60 mol%、更佳地70 mol%、尤佳地80 mol%及特別是90 mol%，以存在於該聚異氰酸酯組成物A)中選自包括脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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之寡聚結構之總和為基準。

【0069】 在該聚異氰酸酯組成物A)中脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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比率可以(例如)由質子-去偶合  $^{13}\text{C}$  NMR光譜之積分計算得，因為所提及的寡聚結構給予特徵信號(characteristic signals)，及各以在該聚異氰酸酯組成物A)中脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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。

【0070】 不論下文中寡聚結構類型(脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基噁二嗪二酮及/或噁二嗪三酮結構)為何，用於根據本發明方法之聚異氰酸酯組成物A)較佳具有(平均)NCO官能度為1.0至6.0，較佳地2.0至5.0，更佳地2.3至4.5。

【0071】 確立特定實際關聯性的結果係當按照本發明使用的聚異氰酸酯組成物A)具有異氰酸酯基團含量為8.0%至60.0重量%時。已發現在特定實際關聯性是當根據本發明的聚異氰酸酯組成物A)具有異氰酸酯基團含量為14.0%至30.0重量%，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。

【0072】 對於具有脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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類之製備方法敘述(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。

【0073】 在本發明之另外或替代的具體實施中，該聚異氰酸酯組成物



A)定義為它含有獲自單體聚異氰酸酯類之寡聚的聚異氰酸酯類，不論所用的改質反應的本質，以觀察的寡聚度為5%至45%，較佳地10%至40%，更佳地15%至30%。「寡聚度」於此據了解意指原始存在於在製備方法期間消耗的起動混合物中的欲形成脲二酮、胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、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異氰酸酯基團之百分率。

【0074】 適用於寡聚的聚異氰酸酯類之起動化合物為可以不同方式獲得的任意期望的單體聚異氰酸酯類，例如藉在液或氣相中的光氣反應或藉不含光氣的路徑，例如藉熱的胺基甲酸酯分裂。確立特別良好結果是當該單體聚異氰酸酯類為單體二異氰酸酯類時。較佳的單體二異氰酸酯類為彼等具有分子量於自140至400 g/mol之範圍，具有脂族性、環脂族性、芳脂族性及/或芳香性結合的異氰酸酯基團，例如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)、2-甲基-1,5-二異氰酸戊酯、1,5-二異氰酸基-2,2-二甲基戊酯、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸己酯、1,10-二異氰酸基癸酯、1,3-及1,4-二異氰酸基環己酯、1,4-二異氰酸基-3,3,5-三甲基環己烷、1,3-二異氰酸基-2-甲基環己烷、1,3-二異氰酸基-4-甲基環己烷、1-異氰酸基-3,3,5-三甲基-5-異氰酸基甲基環己烷(異佛爾酮二異氰酸酯；IPDI)、1-異氰酸基-1-甲基-4(3)-異氰酸基甲基環己烷、2,4'-及4,4'-二異氰酸二環己基甲酯(H12MDI)、1,3-及1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、雙(異氰酸基甲基)降冰片烷(NBDI)、4,4'-二異氰酸基-3,3'-二甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸基-3,3',5,5'-四甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸基-1,1'-雙(環己基)、4,4'-二異氰酸基-3,3'-二甲基-1,1'-雙(環己基)、4,4'-二異氰酸基-2,2',5,5'-四甲基-1,1'-雙(環己基)、1,8-二異氰酸基-p-薄荷烷、1,3-二異氰酸基金剛烷、1,3-二甲基-5,7-二異氰酸基金剛烷、1,3-及1,4-雙(異氰酸基甲基)苯(二甲苯基二異氰酸酯；XDI)、1,3-及1,4-雙(1-異氰酸基-1-甲基乙基)苯(TMXDI)及雙(4-(1-異氰酸基-1-甲基乙基)苯基)碳酸酯、2,4-及2,6-二異氰酸基甲苯(TDI)、2,4'-及4,4'-二異氰酸基二苯基甲烷(MDI)、1,5-二異氰酸基萘及此類二異氰酸酯類之任意期望的混合物。另外可以發現同樣合適的其他二異氰酸酯類(例如)於Justus Liebigs Annalen der Chemie, volume 562 (1949) p. 75-136。

【0075】 此外，還可以依根據本發明方法使用常見的帶有脂族或芳香族異氰酸酯端基的預聚物，例如帶有脂族或芳香族異氰酸酯端基的聚醚、

聚酯或聚碳酸酯預聚物，如在該聚異氰酸酯組成物A)中的單-及聚異氰酸酯類。

【0076】 可以選擇性用在該聚異氰酸酯組成物A)中的合適單體單異氰酸酯類為(例如)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、異氰酸硬脂醯基酯、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類之任意期望的混合物。可以選擇性加至該聚異氰酸酯組成物A)之具有異氰酸酯官能度大於2的單體異氰酸酯實例為4-異氰酸基甲基辛烷1,8-二異氰酸酯(三異氰酸基壬烷；TIN)。

【0077】 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80重量%，尤其是不超過50重量%，不超過25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類，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」意指一具有至少一個芳香性結合的異氰酸酯基團的聚異氰酸酯。

【0078】 芳香性結合的異氰酸酯基團據了解意指結合至一芳香族烴基之異氰酸酯基團。

【0079】 在根據本發明方法之較佳具體實施中，使用只具有脂性及/或環脂性結合的異氰酸酯基團之聚異氰酸酯組成物A)。

【0080】 脂性及環脂性結合的異氰酸酯基團據了解意指(分別地)結合至脂族及環脂族烴基之異氰酸酯基團。

【0081】 在根據本發明方法之另一較佳具體實施中，使用一構成為或包含一或多種寡聚的聚異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)，其中該一或多種寡聚的聚異氰酸酯類只具有/具有(複數)脂性及/或環脂性結合的異氰酸酯基團。

【0082】 在根據本發明方法之另一較佳具體實施中，使用構成為或包含一或多種單體聚異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)，其中該一或多種單體聚異氰酸酯類只具有/具有(複數)脂性及/或環脂性結合的異氰酸酯基團。

【0083】 在本發明之進一步具體實施中，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準，該聚異氰酸酯組成物A)構成為一至少70%、80%、

85%、90%、95%、98%或99重量%範圍的只具有脂性及/或環脂性結合的異氰酸酯基團之寡聚的聚異氰酸酯類。實際實驗已證明特別良好結果可以利用聚異氰酸酯組成物來達到，其中存在之中的寡聚的聚異氰酸酯類只具有脂性及/或環脂性結合的異氰酸酯基團。

【0084】 在根據本發明方法之特佳具體實施中，使用構成為或包含一或多種寡聚的聚異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)，其中一或多種寡聚的聚異氰酸酯類為/為(複數)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。

【0085】 根據本發明方法，該聚異氰酸酯組成物A)之催化三聚化反應係在纖維填料B)存在下發生的。

【0086】 合適的纖維填料B)為(例如)此項技術領域熟悉者已知的全部無機纖維、有機纖維、天然纖維或其混合物。

【0087】 纖維填料據了解意指材料其中縱橫比(aspect ratio)，i.e.長度除以直徑，為大於5，較佳大於20，尤其是大於50及更佳大於100。

【0088】 按照本發明合適的無機纖維實例為玻璃纖維、玄武岩纖維、硼纖維、陶瓷纖維、晶鬚、矽石纖維及金屬性強化纖維。按照本發明合適的有機纖維實例為芳醯胺纖維、碳纖維、聚酯纖維、耐隆纖維及樹脂玻璃(Plexiglas)纖維。按照本發明合適的天然纖維實例為亞麻纖維、大麻纖維、木材纖維、纖維素纖維及瓊麻纖維。

【0089】 在本發明之較佳具體實施中，個別的纖維具有一直徑為低於0.1 mm，較佳低於0.05 mm，更佳低於0.02 mm，尤其是低於 0.015 mm，最佳低於0.01 mm。

【0090】 在本發明之較佳具體實施，該纖維填料B)係選自包括玻璃纖維、玄武岩纖維、碳纖維及其混合物之構成群組。

【0091】 在本發明之特佳具體實施中，所用的纖維填料為玻璃纖維及/或碳纖維，尤其是玻璃纖維。

【0092】 在本發明之較佳具體實施中，在該聚異氰酸酯複合材料中的纖維含量為超過10重量%，較佳超過30重量%，更佳超過50重量%，較佳超過60重量%，甚至更佳超過70重量%，尤其是 80%、85%、90重量%，以

該聚異氰脲酸酯複合材料為基準。

【0093】 根據本發明之聚異氰脲酸酯類可藉根據本發明方法之催化三聚化反應而獲得。「催化」於此意指存在合適的三聚化催化劑C)。

【0094】 適用於根據本發明方法的三聚化催化劑C)原則上為所有化合物其包含至少一種金屬鹽及/或四級銨鹽及其係適用於加速使異氰酸酯基團三聚化成異氰脲酸酯結構。根據本發明，該三聚化催化劑C)包含至少一種金屬鹽或四級銨鹽作為催化劑。在本發明內文中，「四級銨」據了解意指式 $\text{NR}_4^+$ 之化合物，式中「R」基包含有機基，尤其是烷基或芳基。較佳地，該四級銨為式 $\text{NR}_4^+$ 之化合物，式中每個R基獨立地為具有1至5個碳原子的線性或分支的烷基基。

【0095】 在根據本發明方法之進一步特佳具體實施中，該三聚化催化劑C)包含，作為金屬成分，鹼性鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽其，作為一飽和水溶液，於23°C下具有pH為大於7，特別是大於8及尤其是大於9(用石蕊試紙測量)。特別適宜係予以鈉鹽類及鉀鹽類。最好是使用鉀鹽類。

【0096】 較佳的三聚化催化劑C)包含，作為金屬鹽，金屬的羧酸鹽類及烷氧化物。較佳的三聚化催化劑C)包括具有1至20個及尤其是1至10個碳原子的脂族羧酸的金屬鹽類，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、2-乙基己酸、庚酸、辛酸、壬酸及癸酸的金屬鹽類。特別適宜係予以乙酸鹽類。

【0097】 在根據本發明方法之較佳具體實施中，該三聚化催化劑C)包含，作為金屬成分，選自包括鹼金屬、鹼土金屬、錫、鋅、鋅、鐵及鈦之構成群組之元素。

【0098】 在特佳具體實施中，該三聚化催化劑C)包含，作為金屬成分，鹼金屬或鹼土金屬。特佳金屬成分為鈉及鉀。

【0099】 在進一步較佳具體實施中，該金屬鹽為鹼金屬乙酸鹽或辛酸鹽或鹼土金屬乙酸鹽或辛酸鹽，最佳為鹼金屬乙酸鹽，尤其是乙酸鉀。同樣較佳是辛酸錫。

【0100】 在進一步較佳具體實施中，該三聚化催化劑C)包含聚醚。較佳的聚醚類係選自包括冠醚類、二乙二醇、聚乙二醇類及聚丙二醇類之構成群組。已發現特定實際關聯性是在根據本發明方法中使用三聚化催化劑

C)包含，作為聚醚，聚乙二醇或冠醚，更佳為18-冠醚-6或15冠醚-5。較佳地，該三聚化催化劑C)可包含聚乙二醇其具有數目-平均分子量為106至1000 g/mol，較佳地200至1000 g/mol，更佳地300 g/mol至500 g/mol及尤其是350 g/mol至450 g/mol。在這申請案中，術語「聚乙二醇」還係指二乙二醇。

【0101】 在這申請案內文中該數目-平均分子量一直是藉凝膠滲透層析法(GPC)以四氫呋喃於23°C下測定。該程序係根據DIN 55672-1：「凝膠滲透層析法，部1 - 四氫呋喃作為沖提液」(得自PSS Polymer Service之安全GPC系統，流速1.0 ml/min；管柱：2×PSS SDV 線性M，8×300 mm，5 μm；RID偵測器)。使用已知莫耳質量的聚苯乙烯樣品用於校正。該數目-平均分子量係利用軟體支持來計算的。基線點及評估限制係按照DIN 55672部1來固定的。

【0102】 為了確保在該聚異氰酸酯組成物A)中更好的溶解度或更好共-催化作用，該聚醚類還可帶有其他官能度，例如在該聚醚鏈端處或在該聚醚鏈中。這類衍生的聚醚類於此還被術語「聚醚」所涵蓋。

【0103】 用於根據本發明方法之非常特佳的三聚化催化劑C)包含乙酸鉀或辛酸鉀作為鹼金屬鹽及聚乙二醇類作為聚醚，尤其是乙酸鉀及具有數目-平均分子量為400 g/mol的聚乙二醇。

【0104】 該三聚化催化劑C)可用於根據本發明方法，以個別地或以彼此任意期望的混合物形式。

【0105】 催化劑濃度，以及溫度，是用於製造該聚異氰酸酯複合材料之方法之重要設定參數。若在反應性樹脂混合物中的催化劑濃度過低，則該交聯反應整體過慢及該方法無效率。若在反應性樹脂混合物中的催化劑濃度過高，則這降低該樹脂混合物的適用期過於顯著，其定義為從該聚異氰酸酯組成物A)與該三聚化催化劑C)的混合直到於23°C下反應混合物的黏度兩倍於起始值時的時距(time span)，及該方法可以不再以可實行方式進行。

【0106】 在根據本發明方法中，該三聚化催化劑C)通常使用濃度以所用的聚異氰酸酯組成物A)為基準為0.04%至15.0重量%，較佳為0.10%至8.0重量%及更佳為0.5%至5.0重量%。在這情況下，對於濃度的計算，慮及的三聚化催化劑C)只是至少一種鹼金屬或鹼土金屬的鹼性化合物與至少一種

聚醚之混合物。

【0107】 用在根據本發明方法之三聚化催化劑C)在該聚異氰酸酯組成物A)中通常具有足夠溶解度或分散性，以起始該寡聚反應所需的量。該三聚化催化劑C)因此較佳以純的形式加至該聚異氰酸酯組成物A)。

【0108】 以純的形式之三聚化催化劑C)之添加意指該金屬鹽及/或四級銨鹽，若需要，係溶解於或至少懸浮於合適的催化劑溶劑中。在這溶液中的金屬鹽及/或四級銨鹽之比率可以在最適化的方法條件的範疇內在廣泛範圍內自由選用，而對於實際原因經常是低於50重量%，較佳低於25重量%，更佳低於20重量%或低於15重量%及尤其是低於10重量%。然而，該比率在任何情況下係大於0.1重量%。前述比率係以金屬鹽及/或四級銨鹽及聚醚的總重量為基準。

【0109】 選擇地，然而，還可以使用溶於合適有機溶劑之三聚化催化劑C)以改良它們的合併能力。該催化劑溶液的稀釋程度可以在很廣範圍內自由選擇。

【0110】 合適的催化劑溶劑為(例如)對異氰酸酯基團呈現惰性的溶劑，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-正丁基酯、丙二醇二乙酸酯、丙酮、甲基乙基丙酮、甲基異丁基丙酮、環己酮，內酯類諸如 $\beta$ -丙內酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\epsilon$ -己內酯及 $\epsilon$ -甲基己內酯，而還有溶劑諸如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的任意期望的混合物。

【0111】 已發現特別有利是該金屬鹽或銨鹽及該聚醚不是個別的且分開地加至該聚異氰酸酯及之後只是混合，而是當在第一步驟中該金屬鹽或銨鹽首先溶解於該聚醚及第二步驟中將這溶液加至該聚異氰酸酯組成物A)。此外，已發現該鹼性鹽類及尤其是該鹼性鉀及鈉鹽在以氧化乙烯(ethylene oxide)為基底的聚醚類中具有更好溶解度，相比於以氧化丙烯(propylene oxide)為基底的聚醚類。適宜因此係予以將由至少該金屬鹽或銨鹽構成的催化劑溶解於聚醚的溶液加至該聚異氰酸酯組成物A)，特別適宜

係予以將由鹼性金屬鹽構成的催化劑溶解於聚乙二醇的溶液加至該聚異氰酸酯組成物A)，最適宜係予以將由鹼性鉀鹽構成的催化劑溶解於聚乙二醇(平均莫耳質量介於106至1000 g/mol)的溶液加至該聚異氰酸酯組成物A)。

【0112】 而且作為金屬鹽的溶劑之功能，該聚醚還可以同時提供活化及增強的催化作用。這尤其是在使用鹼金屬及鹼土金屬鹽情況下是確實的。這效果在許多聚醚類情況下觀察到，而在根據本發明方法使用以氧化乙烯為基底的聚醚類情況下最為明顯。於此已發現有利的是當複數個氧化乙烯單元直接連續被聚合時。適宜因此係予以聚醚類在該聚合物鏈中連續含有至少3個、較佳5個及最佳7個氧化乙烯單元。適宜是該聚醚，符合前述最小長度，含有不超過10個直接連續的氧化乙烯單元。

【0113】 因為總是存在藉該聚醚提升至少一部分的金屬鹽之活化作用，對應金屬鹽原則上可存在於該聚醚中達到飽和度。針對實際理由，當在醚中的金屬濃度過低時，該金屬鹽濃度的下限係從利用聚醚稀釋該聚異氰酸酯混合物產生的。適宜因此予以在該聚醚中的催化性金屬鹽之金屬離子濃度係介於0.01重量%至50重量%，較佳介於0.1重量%至25重量%，更佳介於0.5重量%至15重量%，及尤其是介於1重量%至10重量%。

【0114】 在根據本發明方法之特佳具體實施中，該催化劑包括一在該分子中具有至少5個連續性氧化乙烯單元之聚醚，其中溶解一具有金屬離子濃度介於0.01重量%至30重量%，較佳介於0.1重量%至25重量%，更佳介於0.5重量%至15重量%及尤其是介於1重量%至10重量%之鹼性鉀、鋰或鈉鹽。最佳的是一在分子中具有至少7連續性氧化乙烯單元之聚醚，其中已溶解一具有鉀離子濃度介於0.5重量%至15重量%之鹼性鉀鹽。若使用於室溫下不再是液體的具有至少11個連續性氧化乙烯單元之聚醚類時，適宜係予以使用如下所述的其它溶劑。

【0115】 若在根據本發明方法中使用催化劑溶劑時，適宜係予以使用催化劑溶劑其帶有對異氰酸酯類呈現反應性的基團及可以被併入該聚胺基甲酸酯塑料內。此類溶劑的實例為單-及多元的簡單醇類，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、正己醇、2-乙基-1-己醇、乙二醇、丙二醇、異構的丁烷二醇類、2-乙基己烷-1,3-二醇或甘油；醚醇類，例如1-甲氧基-2-丙醇、3-乙基-3-羥基甲基氧環丁烷、四氫糠醇、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高分子量聚乙二醇類、聚丙二醇類，混合的聚乙烯/聚丙二醇類及其單烷基醚類；酯醇類，例如單乙酸乙二醇酯、單月桂酸丙二醇酯、單-及二乙酸甘油酯、單丁酸甘油酯或單異丁酸2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇酯；不飽和醇類，例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇；芳脂族醇類，例如苻醇；N-單取代的醯胺類，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，或此類溶劑之任意期望的混合物。

【0116】 因為異氰脲酸酯形成反應，取決於所用的催化劑，經常伴隨有副反應，例如欲得到脲二酮結構的二聚化反應或欲形成亞胺基噁二嗪二酮類(所謂的非對稱性三聚體)的三聚化反應，及，在該起動聚異氰酸酯中存在胺基甲酸酯基團下，藉脲基甲酸酯化(allophanatization)反應，術語「三聚化反應」在本發明內文中還同義地用在這些另外進行的反應。

【0117】 在特定具體實施中，然而，三聚化反應主要意指催化至少50%，較佳至少60%，更佳至少70%，尤其至少80%及最佳90%的存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團之環三聚化反應，以得到異氰脲酸酯結構單元。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，為了有利地執行(例如)獲得該聚異氰脲酸酯塑料的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)，基本上發生及甚至可以以受控制方式使用。

【0118】 可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料，即使如此，i.e.沒有添加適當的助劑及添加劑D)，特點為非常良好光穩定性及/或耐風化性。雖如此，可以選擇性使用標準助劑及添加劑D)以及在其製造中，例如標準填料、UV 穩定劑、抗氧化劑、脫模劑、除水劑、滑動添加劑、消泡劑、勻染劑、流變添加劑、滯焰劑及/或顏料。這些助劑及添加劑D)，不包括填料及滯焰劑，基本上以低於10重量%，較佳低於5重量%，更佳至多3重量%之量存在於該聚異氰脲酸酯複合材料中，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。滯焰劑基本上以不超過70重量%，較佳不超過50重量%及更佳不超過30重量%之量存在於該聚異氰脲酸酯複合材料中，按所用的滯焰劑總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)的總重量為基準。

【0119】 合適的填料D<sub>w</sub>)為(例如)AlOH<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、二氧化矽、碳酸鎂，



包含矽酸鹽類、硫酸鹽類、碳酸鹽類及類似物之礦物質，諸如菱鎂礦、重晶石、雲母、白雲石、高嶺土、黏土礦物質，金屬顏料諸如TiO<sub>2</sub>，及其它已知的常用填料。這些填料D<sub>w</sub>)較佳使用量為不超過80重量%，較佳不超過60重量%，更佳不超過40重量%，甚至更佳不超過30重量%，尤其不超過20%、10%、5重量%，按所用的填料的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)的總重量為基準。

**【0120】** 合適的UV穩定劑D<sub>x</sub>)較佳可選自包括下述之構成群組：哌啉衍生物，例如4-苄醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啉、4-苄醯氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啉、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-1-4-哌啉基(piperidinyl))癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)辛二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基)十二烷酸酯；二苯甲酮衍生物，例如2,4-二羥基-、2-羥基-4-甲氧基-、2-羥基-4-辛氧基-、2-羥基-4-十二烷氧基-或2,2'-二羥基-4-十二烷氧基二苯甲酮；苯並三唑衍生物，例如2-(2H-苯並三唑-2-基)-4,6-二-三級戊基苯酚、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；草醯苯胺類，例如 2-乙基-2'-乙氧基-或4-甲基-4'-甲氧基草醯苯胺；水楊酸酯類，例如水楊酸苯基酯、水楊酸4-三級丁基苯基酯、水楊酸4-三級辛基苯基酯；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-甲氧基亞苄基丙二酸二甲基酯、4-甲氧基亞苄基丙二酸二乙基酯、4-丁氧基亞苄基丙二酸二甲基酯。這些較佳的光穩定劑可以個別地或以彼此任意期望的組合來使用。

**【0121】** 用於可按照本發明生產的聚異氰脲酸酯複合材料之特佳UV穩定劑D<sub>x</sub>)為彼等完全吸收波長< 400 nm的輻射。這些包括(例如)提及的苯並

三唑衍生物。非常特佳的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。

【0122】 選擇性可以將一或多種的例舉提及的UV穩定劑(D<sub>x</sub>)加至該聚異氰酸酯組成物A)，較佳以0.001%至3.0重量%，更佳0.01%至2重量%之量，按所用的UV穩定劑的總量計算，以該聚異氰酸酯組成物A)的總重量為基準。

【0123】 合適的抗氧化劑(D<sub>y</sub>)較佳為立體位阻的苯酚類，其較佳可選自包括下述之構成群組：維生素E、2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚(2,6-二丁基對甲酚(ionol))及其衍生物，季戊四醇肆(3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)，3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯，雙(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸三乙二醇酯，2,2'-硫代雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)及2,2'-硫代二乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]。若需要，它們可以個別地或以彼此的任意期望組合來使用。

【0124】 這些抗氧化劑(D<sub>y</sub>)較佳使用量為0.01%至3.0重量%，更佳地0.02%至2.0重量%，按所用的抗氧化劑的總量來計算，以該聚異氰酸酯組成物A)的總重量為基準。

【0125】 根據本發明之方法可以，除了欲另外使用的少量任意催化劑溶劑之外，以無溶劑方式進行。

【0126】 所添加的其他助劑及添加劑(D)，最後，還可為內部脫模劑(D<sub>z</sub>)。

【0127】 這些較佳為含有已知作為脫模劑的全氟烷基或聚矽氧烷單元的非離子性界面活性劑，四級烷基銨鹽類，例如三甲基乙基氯化銨、三甲基硬脂醯基氯化銨、二甲基乙基十六烷基氯化銨、三乙基十二烷基氯化銨、三辛基甲基氯化銨及二乙基環己基十二烷基氯化銨，在烷基基中具有2至18個碳原子的酸性單烷基及二烷基磷酸酯類，例如磷酸乙基酯、磷酸二乙基酯、磷酸異丙基酯、磷酸二異丙基酯、磷酸丁基酯、磷酸二丁基酯、磷酸辛基酯、磷酸二辛基酯、磷酸異癸基酯、磷酸二異癸基酯、磷酸十二烷基酯、磷酸雙十二烷基酯、磷酸十三醇酯、磷酸雙(十三醇)酯、磷酸硬脂醯基酯、磷酸二硬脂醯基酯，蠟諸如蜂蠟、褐煤蠟或聚乙烯寡聚物，油酸

及脂肪酸的金屬鹽類及酯類諸如硬脂酸鋇、硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸甘油酯及月桂酸甘油酯，在烷基基中具有4至36個碳原子的脂族分支的及未分支的醇類的酯類，及此類脫模劑的任意期望的混合物。

【0128】 特佳的脫模劑D<sub>2</sub>)為所提及的脂肪酸酯類及其鹽類，還有所提及的酸性單-及二烷基磷酸酯類，最佳為彼等在烷基基中具有8至36個碳原子。

【0129】 根據本發明方法使用內部脫模劑D<sub>2</sub>)，若適當，較佳地以0.01%至15.0重量%，更佳地0.02%至10.0重量%，尤其是0.02%至5.0重量%之量，按所用的內部脫模劑的總量來計算，以該聚異氰酸酯組成物A)的總重量為基準。

【0130】 在本發明方法之一項具體實施中，將三聚化催化劑C) 或不同的三聚化催化劑C)的混合物加至所述的聚異氰酸酯組成物A)，選擇性在惰性氣體之下，例如氮，及選擇性另外使用前述溶劑及助劑及添加劑D)，及借助合適混合單元均勻地混合及加至纖維填料B)。另外使用的催化劑C)及任意溶劑及助劑及添加劑D)之添加可以任意順序、連續地或於混合物中發生，以上述特定用量及通常於0至100°C，較佳於15至80°C，更佳於20至60°C之溫度下。同樣可思及聚異氰酸酯組成物A)的混合物，選擇性在惰性氣體之下，例如氮，及選擇性另外使用前述溶劑及助劑及添加劑D)，首先初始進料三聚化催化劑C)或不同的三聚化催化劑C)的混合物，及之後添加纖維填料B)。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(如上定義)為大於10分鐘，較佳大於30分鐘，更佳大於60分鐘，尤其是大於120分鐘。這確保可信賴的互溶性及安全性二者及可信賴的加工及良好的纖維潤濕在幾乎所有複合物製造方法中沒有在過早未受控的方式下反應進行之風險。

【0131】 在本發明之較佳具體實施中，至少該聚異氰酸酯組成物A)，更佳還有纖維填料B)、催化劑C)及聚異氰酸酯組成物A)之混合物，係藉常用方法在反應前被脫氣。較佳地，本發明之聚異氰酸酯組成物A)及/或是纖維填料B)、催化劑C)及聚異氰酸酯組成物A)的混合物在反應前於介於10至100°C溫度下被小心脫氣。

【0132】 對固態體件之製造，例如組件，包含該催化劑C)及該聚異氰

酸酯組成物A)之反應混合物可被引入已經含有纖維填料B)的開放式或封閉式模具內，例如藉簡單的手動澆注(pouring)，或借助合適機械，例如在聚胺基甲酸酯技術中標準的低壓或高壓機械。在將催化劑C)及聚異氰酸酯組成物A)之反應混合物引入模具內之後，纖維填料B)可以交替地被引入。替代地，該纖維填料B)及該催化劑C)與聚異氰酸酯組成物A)的反應混合物可以首先混合及這混合物可以被引入模具內。

【0133】 該三聚化反應可以藉加熱起動。最理想的模具或周遭溫度，取決於在各情況下選擇的催化劑C)，為80至250°C，較佳自100至230°C，更佳自150至200°C。特別有利是，該三聚化反應可以於高於期望的產物的玻璃轉移點的溫度下進行。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度到達超過80°C但保持低於350°C，較佳低於300°C，更佳地 < 250°C，即使是局部性。

【0134】 取決於所選用的三聚化催化劑C)，該聚異氰酸酯組成物A)及所選用的反應溫度，該三聚化反應係非常實質地完全，如下定義，在數秒高至數小時的時間。實際上，已發現於大於150°C反應溫度下的三聚化反應基本上在低於30分鐘內非常實質地完全。在一項具體實施中，於大於150°C溫度下的催化三聚化反應在低於10分鐘(尤其是低於5分鐘)內非常實質地完全，如下定義。

【0135】 當於此討論「周遭溫度」時，這意指為周遭溫度。在本發明之較佳具體實施中，於大於80°C、較佳地100°C、尤其是大於120°C、較佳大於150°C、更佳大於170°C的反應溫度下三聚化反應在低於10分鐘、更佳低於5分鐘、甚至更佳低於3分鐘、較佳低於1分鐘、尤其是低於45秒內非常實質地完全。在本發明之進一步較佳具體實施中，於低於250°C、尤其是低於230°C、較佳低於200°C、更佳低於190°C的反應溫度下該三聚化反應在低於5分鐘、更佳低於3分鐘、尤其是低於1分鐘、最佳低於45秒內非常實質地完全。

【0136】 這些反應速率較佳藉使用鹼金屬或鹼土金屬的鹽類組合有聚醚類來達成的。

【0137】 欲得到聚異氰脲酸酯結構之三聚化反應在本發明內文中可以視為「非常實質地完全」，係當至少80%、較佳至少90%、更佳至少95%

及尤其是至少98%、最佳地99%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的游離的異氰酸酯基團已反應時。換言之，較佳地只有不超過20%、不超過10%、更佳不超過5%、尤其是不超過2%及最佳不超過1%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團係存在於該藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料中。

【0138】 反應的進展可以初始仍藉NCO含量的滴定測定來確認，但該反應混合物的凝膠化及固化設定為快速提高轉換率，其使得濕-化學分析法是不可行的。異氰酸酯基團之進一步轉換之後可以只藉光譜分析法來監控，例如藉IR光譜法參考在約2270  $\text{cm}^{-1}$ 處的異氰酸酯帶強度。

【0139】 本發明還提供可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料。該可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料較佳為一種包括，作為聚合物基質材料，具高轉換度的聚異氰脲酸酯類，i.e.彼等其中欲得到聚異氰脲酸酯結構的三聚化反應係非常實質地完全。欲得到聚異氰脲酸酯結構之三聚化反應在本發明內文中可以視為「非常實質地完全」，當至少80%、較佳至少90%、更佳至少95%及尤其是至少98%、最佳地99%，的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的游離的異氰酸酯基團已反應。換言之，較佳地只有不超過20%、不超過10%、更佳不超過5%、尤其是不超過2%及最佳不超過1%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在於該藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料中。這可以藉在根據本發明方法中進行催化三聚化反應至少高達一轉換程度在其只有(例如)不超過20%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在，使得獲得具高轉換率的聚異氰脲酸酯。仍存在的異氰酸酯基團的百分比可以藉在原始聚異氰酸酯組成物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的含量以重量%之比較來測定，例如藉前述藉由IR光譜法手段在約2270  $\text{cm}^{-1}$ 處的異氰酸酯帶的強度之比較。

【0140】 在較佳具體實施中，在本發明聚異氰脲酸酯複合材料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，為低於1重量%。含有可萃取的異氰酸酯的化合物的總含量可以藉本身已知的方法以特別是可實行方式來測定，較佳藉利用對異氰酸酯基團呈現惰性的合適溶劑萃取，例如脂族或環脂族烴類諸如戊烷、己烷、庚烷、環

戊烷、環己烷、甲苯或二甲苯及隨後例如藉IR光譜法測定在萃取物中異氰酸酯基團含量。

【0141】 在另一項較佳具體實施中，根據本發明之非-加入添加劑的(non-additized)聚異氰脲酸酯複合材料具有一 $b^*$ 值按照DIN 5033測定在 $L^*a^*b^*$ 顏色空間(colour space)為低於8，更佳低於7及尤其是低於6.5。在這內文中「非-加入添加劑的」意指該聚異氰脲酸酯複合材料不含有任何顏料，或沒有藉添加顏料來著色。在 $L^*a^*b^*$ 顏色空間中的每一個顏色係由具有Cartesian座標 $\{L^*, a^*, b^*\}$ 的顏色軌跡所定義的。該 $L^*$ 軸說明具0至100的數值的顏色的亮度(發光率)。該 $a^*$ 軸說明顏色的綠色或紅色成分，負值代表綠色及正值代表紅色。該 $b^*$ 軸說明顏色的藍色或黃色成分，負值代表藍色及正值代表黃色。因此相對較高的正 $b^*$ 值指示許多應用之不需要的顯著黃化。

【0142】 在進一步較佳具體實施中，根據本發明之聚異氰脲酸酯複合材料具有 $b$ 值小至少5%，較佳地10%，更佳地15%及尤其是25%，相比於在相同條件與相同材料組成物但沒有纖維填料(B)之下製得的樣品。

【0143】 在進一步較佳具體實施中，根據本發明之聚異氰脲酸酯複合材料具有 $b$ 小至少0.35，較佳地0.5，更佳地0.75，甚至更佳地1及尤其是2單位(s)，相比於在相同條件與相同材料組成物但沒有纖維填料之下製得的樣品。

【0144】 藉根據本發明方法，可以以非常有效方式獲得均勻、沒有氣泡的聚異氰脲酸酯複合材料。可以經由密度具體化聚異氰脲酸酯複合材料的免於氣泡的程度。這係藉首先測定該聚異氰脲酸酯複合材料的平均密度來完成的。之後測定該纖維材料的密度(無論如何若不是已知的)。該兩個數值之後還可以用以計算基質材料的密度。根據本發明之聚異氰脲酸酯複合材料尤其是特點為該聚異氰脲酸酯樹脂基質的密度為大於 $1.00 \text{ g/cm}^3$ ，按照DIN EN ISO 1183-1測定。

【0145】 本發明之方法尤其是提供聚異氰脲酸酯複合材料，其具有平均密度為大於 $1.30 \text{ g/cm}^3$ ，較佳大於 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 及更佳大於 $1.7 \text{ g/cm}^3$ 。

【0146】 可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料，根據所用的聚異氰酸酯組成物(A)之本質，以及異氰脲酸酯結構，可含有其他寡聚結構及有顯著優異的熱穩定性與耐風化性。

【0147】 耐風化性可以(例如)借助加速風化試驗來測定。這係藉根據選用的標準依定義的UVA及UVB輻射的量及時間、熱及水份使樣品曝露來完成的。

【0148】 根據本發明之方法尤其是提供聚異氰脲酸酯複合材料其,在利用得自Atlas Material Testing Technology的Ci 5000或Ci 4000儀器根據標準SAE J 2527的風化情況下,在500 h之後,較佳在1000 h之後,更佳在2000 h之後及尤其是在4000 h之後在樣品上不會顯現任何明顯變化。例如,根據SAE J 2527在1000 h試驗後在上述顏色標度的b值增加最多為20,較佳最多為15,更佳最多為10及尤其是最多為5單位。

【0149】 較佳地,在該完成的聚異氰脲酸酯複合材料中的聚異氰脲酸酯塑料基質的氮量為至少9重量%,更佳至少13重量%及最佳地15重量%,以在該聚異氰脲酸酯複合材料中聚異氰脲酸酯塑料基質的總重量為基準。在該完成的聚異氰脲酸酯塑料中氮量可以藉由元素分析手段測定,例如藉使用得自Eelementar Americas INC之 vario EL cube儀器。

【0150】 在具體實施中其中使用金屬鹽作為催化劑,在該聚異氰脲酸酯複合材料中金屬或金屬離子的比率以重量計為至少0.00025重量%,更佳至少0.001重量%及最佳至少0.01重量%,以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。在該完成的聚異氰脲酸酯材料中金屬離子的比率以重量計可以藉原子吸收光譜法或原子發射光譜法來測定。較佳地,在諸如此具體實施中,在該聚異氰脲酸酯複合材料中鉀及鈉離子,尤其是鉀離子,的比率以重量計為0.00025%至3重量%,較佳自0.001%至1重量%及更佳自0.01%至0.5重量%,以該聚異氰脲酸酯複合材料為基準。

【0151】 在具體實施中其中使用金屬鹽作為催化劑,在該聚異氰脲酸酯塑料或在該聚異氰脲酸酯組成物A中該金屬或該金屬離子的比率以重量計為至少0.0008重量%,更佳至少0.003重量%及最佳至少0.03重量%,以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。在該完成的聚異氰脲酸酯材料中金屬離子的比率以重量計可以藉原子吸收光譜法或原子發射光譜法來測定。較佳地,在諸如此具體實施中,在該聚異氰脲酸酯複合材料中鉀及鈉離子,尤其是鉀離子,的比率以重量計為0.0008%至3重量%,較佳自0.003%至1重量%及更佳自0.03%至0.5重量%,以該聚異氰脲酸酯組成物A)為基準。

【0152】 根據本發明之方法使其可以，以簡單方式，透過合適選擇起動聚異氰酸酯類於高溫下及以短的反應時間有效地製造耐風化的、沒有氣泡的聚異氰脲酸酯複合材料。

【0153】 如相比於藉先前技術之方法製造的聚異氰脲酸酯複合材料，根據本發明之方法產物特點為不同化學及物理性質。相比於先前技術的聚異氰脲酸酯複合材料，該不同的物理性質(例如密度，顏色數值)可歸因於在該聚異氰脲酸酯複合材料中不同的新穎網絡結構，依根據本發明方法體系之結果。相比於先前技術的聚異氰脲酸酯複合材料，該不同的化學性質(最小的金屬離子濃度及/或在該聚異氰脲酸酯基質中最小的氮濃度)可歸因於在產物中存在的鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽催化劑，或歸因於在該完成的聚異氰脲酸酯材料中異氰脲酸酯基團含量。

【0154】 相比於藉標準方法製得的聚異氰脲酸酯塑料，根據本發明的方法產物在沒有極端局部過度加熱下允許沒有問題的固體大體積產物製造是值得注意的，其基本上導致不均勻性及副反應，及因而變色及有氣泡，以就職業衛生而論是有利的短且有效率的方法從寡聚的聚異氰酸酯類進行。

【0155】 本發明進一步提供該聚異氰脲酸酯複合材料於組件製造之用途，及包含根據本發明之聚異氰脲酸酯複合材料之組件。

【0156】 此處「組件」於此討論，這尤其是意指結構組件，例如型體(profiles)、載體、強化支柱(reinforcing struts)及強化輕量組件，例如運動物品(箭，弓，滑雪板，球拍etc.)，導管蓋(duct covers)，板體，外殼，片彈簧(leaf springs)，尾門(tailgates)或引擎罩(bonnets)，避震器(shock absorbers)，遮陽板(visors)，擋板(aprons)，還有管體，壓力容器及槽。

【0157】 利用該聚異氰脲酸酯複合材料製得的組件對於許多應用是不需要任何額外的塗漆步驟。諸如白色或黃色之亮色可直接藉將顏料加至反應性溶液來獲得而沒有變色；組件的高UV穩定性及耐風化性使得不需要保護塗漆，例如在戶外應用情況下。這節省成本。更且，為了首先避免結合的不美外觀及其次對基材風化侵襲，在諸如此保護層的破壞及剝落(flaking)情況下並不需要外部效果所必需的修整工作。這在組件的生命週期中另外節省成本及有助於使用諸如此組件的環境永續性。



【0158】 現將藉由實施例之方式更具體闡述本發明。

【0159】 通常詳細內容：

【0160】 全部百分比，除非另有說明，係以重量百分比(重量%)為基準。

【0161】 實驗進行時的周遭溫度25°C係指稱為RT(室溫)。

【0162】 各種原料的NCO官能度在各情況下係藉從原料的各個數據表計算或獲取來測定的。

【0163】 測試方法：

【0164】 以下本文詳述測定相關參數的方法係使用於進行/評估實施例及還有用於測定通常按照本發明相關的參數之方法。

【0165】 藉由Cie-Lab量測手段測定黃化

【0166】 在交聯及冷卻之後，從模具中移除該複合材料及在該材料的較低、光滑面上進行量測。針對這目的，使用得自BYK-Gardner GmbH的具CIE L\*a\*b系統標度、d/8°量測幾何及D65/10°光源/觀察者之顏色-導向球旋轉色度計(color-guide sphere spin colorimeter)。所用的數值對應於5個量測的算術平均值。

【0167】 藉由DSC手段測定T<sub>g</sub>

【0168】 玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>係藉由DSC(微差掃描熱量法)手段利用Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Germany)按照 DIN EN 61006來測定的。經由錫及鉛的熔融開始溫度執行校正。以標準膠囊秤出10 mg的物質。藉三個加熱運行執行量測：以20 K/min 的加熱速率自-50°C至+200°C及隨後以320 K/min的冷卻速率冷卻。藉由液態氮手段執行冷卻。所用的吹掃氣為氮。以下所陳述的數值在各情況下係在第一加熱曲線的評估為基礎，因為在研究的反應性系統中，於高溫下的量測方法中依在DSC中熱應力結果，樣品變化是可能的。所測得的玻璃轉移溫度T<sub>g</sub>為在玻璃轉移步驟的一半高度處的溫度。

【0169】 Shore硬度測定

【0170】 Shore硬度依DIN 53505，借助Zwick 3100 Shore硬度測試器(得自Zwick, Germany)於23°C及50%空氣濕度下測定。

【0171】 耐風化性測定

【0172】 以得自Atlas Material Testing Technology的Ci5000進行風化試驗。將樣品放入一具有面向氙燈的光滑面的儀器內及按照標準SAE J 2527運行循環程序。在特定區間，進行目視檢查裂痕(cracks)、表面光澤與光滑性、外觀及顏色變化。對於比較，製造第二樣品以及在各情況下，但沒有風化及代替的是保持在暗處於室溫及40%至70%相對溼度下並用作為參考。

【0173】 適用期測定

【0174】 少量的包括添加的催化劑的反應性樹脂材料之黏度利用得自Anton Paar Physica的MCR 51 (板/板；剪切速率 $1\text{ s}^{-1}$ )於23°C下測量。該適用期為取樣品黏度加倍的時間。

【0175】 在完成的聚異氰脲酸酯複合材料中聚合物基質中的氮含量之實驗測定

【0176】 將數毫克的聚合物基質小心地從該聚異氰脲酸酯複合材料刮掉。此一部份在TGA(1000°C)中空氣氛圍之下燃燒，及不可燃的固體內容物(纖維，無機填料)確定為殘餘物。之後氮含量以得自elementar Americas INC的vario EL Cube利用其他部分的樣品來測定。差值測定係以在該基質中的氮含量來計算。

【0177】 在完成的聚異氰脲酸酯複合材料中聚合物基質的氮含量之理論測定

【0178】 氮含量確定為存在於該得自有機材料的聚合物基質中的全部氮原子的總和，i.e.得自異氰酸酯基團、具胺基的有機添加劑、具氮官能度的芳香族雜環化合物etc.，除以有機化合物的總量及乘以100%。

【0179】 原料

【0180】 Desmodur N 3600為得自Covestro AG的HDI三聚體(NCO官能度 > 3)具一NCO含量為23.0重量%。於23°C下黏度為約1200 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)。

【0181】 Desmodur H為得自Covestro AG的HDI單體(NCO官能度 2)具一NCO含量為49.7重量%。於23°C下黏度為約3 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)。

【0182】 Desmodur ECO N 7300為得自Covestro AG的PDI三聚體(NCO官能度 > 3)具一NCO含量為21.5重量%。於23°C下黏度為約 9500

mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)。

【0183】 Desmodur I為得自Covestro AG 的IPDI單體(NCO官能度2)具一NCO含量為37.5重量%。於23℃下黏度為約10 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)。

【0184】 Desmodur W為得自Covestro AG的H12MDI單體(NCO官能度2)具一NCO含量為31.8重量%。於23℃下黏度為約30 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)。

【0185】 聚乙二醇400為源自ACROS，具純度為 > 99重量%。

【0186】 三乙二醇為源自ACROS，具純度為 > 99重量%。

【0187】 乙酸鉀為源自ACROS，具純度為 > 99重量%。

【0188】 命名為910A-10P的短玻璃纖維由Owens Corning供應及為約4.5 mm長度的束形式。個別纖維的直徑為0.01 mm。

【0189】 除了催化劑以外的所有原料在使用前於減壓下脫氣，及另外乾燥多醇類。

【0190】 催化劑製備

【0191】 於RT下將乙酸鉀(5.0 g)在PEG 400 (95.0 g)中攪拌直到其全部溶解為止。以這方式，獲得一乙酸鉀於PEG 400之5重量%溶液及用作為催化劑而無需進一步處理。

【0192】 聚異氰脲酸酯複合材料製造

【0193】 除非另有說明，製造聚異氰脲酸酯複合材料，首先在得自Hauschild的Speedmixer DAC 150.1 FVZ中以2750 min<sup>-1</sup>，藉於25℃下使適當的異氰酸酯成分混合60至300秒來製備異氰酸酯組成物。此之後於RT下與催化劑混合(Speedmixer)。隨後，首先添加十分之一量的玻璃纖維。在其中短玻璃纖維束被剝離及整個混合物形成一漿液狀物質(slurry-like mass)之過程中，整體混合物在得自Hauschild的Speedmixer DAC 150.1 FVZ中以2750 min<sup>-1</sup>混合60至300秒。之後添加剩餘量的玻璃纖維及在該Speedmixer中以2750 min<sup>-1</sup>使該混合物再混合約60秒。

【0194】 隨後，將該混合物轉移到一模具(金屬蓋，直徑約6 cm及高度約1 cm)及在烘箱中固化。這使用下述加熱程序來完成：在Desmodur I或W存在下於180℃下30分鐘；另外於160℃下30分鐘。

**【0195】 本發明實施例之聚異氰脲酸酯複合材料之製造****【0196】 本發明實施例1**

**【0197】** 如上所述，將Desmodur N 3600 (40.0 g)與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為6.71。適用期超過5小時。在風化試驗中，在1000小時後，目視檢查注意到表面或顏色上沒有任何變化。

**【0198】 本發明實施例2**

**【0199】** 如上所述，將一Desmodur N 3600 (36.0 g)及Desmodur H (4.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(30.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為6.39。

**【0200】 本發明實施例3**

**【0201】** 如上所述，將一Desmodur N 3600 (36.0 g)及Desmodur H (4.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為6.77。適用期超過5小時。在風化試驗中，在1000小時後，目視檢查注意到表面或顏色上沒有任何變化。T<sub>g</sub>為117°C。

**【0202】 本發明實施例4**

**【0203】** 如上所述，將Desmodur N 3600 (40.0 g)與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(30.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為6.40。適用期超過5小時。

**【0204】 本發明實施例5**

**【0205】** 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur ECO N 7300 (10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為7.89。適用期超過5小時。在風化試驗中，在1000小時後，目視檢查注意到表面或顏色上沒有任何變化。

**【0206】 本發明實施例6**

【0207】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (20.0 g)及Desmodur ECO N 7300 (20.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為7.60。適用期超過5小時。T<sub>g</sub>為124°C。

【0208】 本發明實施例7

【0209】 如上所述，將一Desmodur H (5.0 g)及Desmodur ECO N 7300 (45.0 g)的混合物與催化劑(1.00 g)混合，併入短玻璃纖維(25.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為7.4。適用期超過180分鐘。在風化試驗中，在9000小時後，目視檢查注意到表面或顏色上沒有任何變化。

【0210】 本發明實施例8

【0211】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (32.0 g)及Desmodur W (8.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(40.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為低於7。

【0212】 本發明實施例9

【0213】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (32.0 g)及Desmodur I (8.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(40.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為低於7。

【0214】 非-本發明實施例之聚異氰脲酸酯複合材料之製造

【0215】 比較例1

【0216】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (36.0 g)及Desmodur H (4.0 g)的混合物與催化劑(0.012 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。將該混合物放入160°C的烘箱中30分鐘。在這段時間後，該混合物仍然是黏的且不硬的，i.e.交聯反應是不完全的。該材料未進行其他分析。

【0217】 比較例1顯示低於或等於0.03重量%量的催化劑濃度在短時間內係不足以獲得一完全交聯的聚異氰脲酸酯塑料。

【0218】 比較例2

【0219】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur H

(10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合，併入短玻璃纖維(20.0 g)及將該混合物推入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b值為8.27。適用期超過5小時。

【0220】 比較例2顯示，在單體含量超過20重量%情況下，所測得的b值有明顯上升，意即成分的目視外觀惡化及開始有不需要的副反應。

【0221】 非-本發明實施例之無纖維填料的聚異氰酸酯材料

【0222】 除非另有說明，不含纖維的聚異氰酸酯材料，首先在得自Hauschild的Speedmixer DAC 150.1 FVZ中以 $2750\text{ min}^{-1}$ 於 $25^{\circ}\text{C}$ 下使適當的異氰酸酯成分混合60至300秒以製備聚異氰酸酯組成物。此與催化劑於室溫(RT)(Speedmixer)混合。隨後，將該混合物移到模具(金屬蓋，直徑約6 cm及高度約1 cm)及在烘箱中固化。這使用下述加熱程序來完成：在Desmodur I或W存在下於 $180^{\circ}\text{C}$ 下30分鐘；此外於 $160^{\circ}\text{C}$ 下30分鐘。

【0223】 比較例3

【0224】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (36.0 g)及Desmodur H (4.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為9.16。

【0225】 比較例4

【0226】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur H (10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為9.44。

【0227】 比較例5

【0228】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur ECO N 7300 (10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為9.80。適用期超過180分鐘。

【0229】 比較例6

【0230】 如上所述，將一Desmodur N 3600 (20.0 g)及Desmodur ECO N 7300 (20.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為11.72。適用期超過180分鐘。

**【0231】 比較例7**

**【0232】** 如上所述，將Desmodur H (20.0 g)與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。當加熱時，反應係以一激烈的且高度放熱方式進行同時形成煙霧。所獲得的產物為起泡的、棕色至深棕色多孔材料其未進行其他分析。

**【0233】 比較例8**

**【0234】** 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur W (10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為13.3。

**【0235】 比較例9**

**【0236】** 如上所述，將一Desmodur N 3600 (30.0 g)及Desmodur I (10.0 g)的混合物與催化劑(0.80 g)混合及將該混合物倒入模具內。在固化後，將團塊從模具中移出及利用色度計分析光滑的反面。測得b\*值為19。

**【0237】** 該實驗顯示得自本發明實施例1至7根據本發明的聚異氰脲酸酯複合材料具有顯著較低黃化(較低黃色值或b值)，相比於不含纖維的聚異氰脲酸酯材料。這意指根據本發明聚異氰脲酸酯複合材料之完全反應的聚異氰脲酸酯基質材料，在嚴苛反應條件之下相比於不含纖維的聚異氰脲酸酯材料受到來得更小的損害或沒有任何損害。更且，含所用的催化劑濃度之反應性樹脂混合物於此展現超過30分鐘的適用期同時快速的交聯時間，其非常接近地近似於單-成分(one-component)系統及使能夠很容易地實際操控。因此可以免除雙-成分(two-component)系統情況下如需要的不便利且昂貴的計量裝置。這應能對在產業上純的、纖維-強化的聚異氰脲酸酯複合材料的有效率運用鋪路。

※ 申請案號：106114699

※ 申請日：106/05/03

※IPC 分類：

**【發明名稱】(中文/英文)**

製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法

PROCESS FOR PRODUCING A COMPOSITE POLYISOCYANURATE  
MATERIAL**【中文】**

本發明關於一種製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法，包含下述步驟：

a)提供一包含寡聚的聚異氰酸酯類及低量的單體二異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)，「低量的單體二異氰酸酯類」意指該聚異氰酸酯組成物A)具有單體二異氰酸酯類的含量不超過20重量%，及b)在至少一種纖維填料B)及三聚化催化劑C)之存在下催化三聚化該聚異氰酸酯組成物A)以得到聚異氰脲酸酯複合材料，在此該三聚化催化劑C)包含至少一種金屬鹽及/或四級銨鹽。本發明進一步關於可藉根據本發明方法獲得的聚異氰脲酸酯複合材料及關於其用於製造組件之用途，及關於構成為或包含根據本發明聚異氰脲酸酯複合材料之組件。

**【英文】**

The invention relates to a process for producing a composite polyisocyanurate material, comprising the following steps: a) providing a polyisocyanate composition A) which comprises oligomeric polyisocyanates and is low in monomeric diisocyanates, "low in monomeric diisocyanates" meaning that the polyisocyanate composition A) has a content of monomeric diisocyanates of not more than 20% by weight, and b) catalytically trimerizing the polyisocyanate composition A) in the presence of at least one fibrous filler B) and of a trimerization catalyst C) to give the composite polyisocyanurate material, where the trimerization catalyst C) comprises at least one metal salt



and/or quaternary ammonium salt. The invention further relates to composite polyisocyanurate materials obtainable by the process according to the invention and to the use thereof for production of a component, and to components consisting of or comprising a composite polyisocyanurate material according to 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

## 申請專利範圍

- 1、一種製造聚異氰脲酸酯複合材料之方法，包含下述步驟：
  - a) 提供包含寡聚的聚異氰酸酯類及低量的單體二異氰酸酯類之聚異氰酸酯組成物A)，「低量的單體二異氰酸酯類」意指該聚異氰酸酯組成物A)具有單體二異氰酸酯類的含量不超過20重量%，及
  - b) 在至少一種纖維填料B)及三聚化催化劑C)之存在下催化三聚化該聚異氰酸酯組成物A)以得到該聚異氰脲酸酯複合材料，其中該三聚化催化劑C)包含至少一種金屬鹽及/或四級銨鹽。
- 2、根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於在步驟b)中該三聚化催化劑C)包含羧酸的鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽作為金屬鹽。
- 3、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)中該三聚化催化劑C)包含乙酸鉀作為金屬鹽。
- 4、根據申請專利範圍第1至3項任一項之方法，其特徵在於該三聚化催化劑C)包含聚乙二醇，尤其是具有分子量為106至1000 g/mol的聚乙二醇。
- 5、根據申請專利範圍第1至4項任一項之方法，其特徵在於該纖維填料係選自包括玻璃纖維、玄武岩纖維、碳纖維及其混合物之構成群組。
- 6、根據申請專利範圍第1至5項任一項之方法，其特徵在於所用的纖維填料為玻璃纖維。
- 7、根據申請專利範圍第1至6項任一項之方法，其特徵在於該聚異氰酸酯組成物A)構成為至少80%、85%、90%、95%、98%、99% 或99.5重量%之範圍的寡聚的聚異氰酸酯類，以在各情況下該聚異氰酸酯組成物A)的重量為基準。
- 8、根據申請專利範圍第1至7項任一項之方法，其特徵在於該寡聚的聚異氰酸酯類由一或多種寡聚的聚異氰酸酯類構成，該寡聚的聚異氰酸酯類由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組成。
- 9、根據申請專利範圍第1至8項任一項之方法，其特徵在於該聚異氰酸酯組成物A)具有平均NCO官能度為1.0至6.0。

- 10、 根據申請專利範圍第1至10項任一項之方法，其特徵在於該催化三聚化反應係於大於150°C溫度下在低於10分鐘(尤其是低於5分鐘)內進行，至少達到只有最多20%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團仍然存在的轉換度。
- 11、 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵在於該轉換度為只有最多10%或最多5%的原始存在於該聚異氰酸酯組成物A)中的異氰酸酯基團存在的轉換度。
- 12、 一種聚異氰脲酸酯複合材料，可藉根據申請專利範圍第1至11項任一項之方法獲得。
- 13、 根據申請專利範圍第12項之聚異氰脲酸酯複合材料，其特徵在於在該完成的聚異氰脲酸酯複合材料中的氮量為至少9重量%，以在該聚異氰脲酸酯複合材料中的聚異氰脲酸酯塑料基質的總重量為基準。
- 14、 根據申請專利範圍第12或13項之聚異氰脲酸酯複合材料，其特徵在於在該聚異氰脲酸酯複合材料中的金屬或該金屬離子的比率以重量計為至少0.00025重量%，以該聚異氰酸酯組成物A)為基準。
- 15、 根據申請專利範圍第12至14項任一項之聚異氰脲酸酯複合材料，其特徵在於該聚異氰脲酸酯複合材料具有大於1.30 g/cm<sup>3</sup>的密度，根據DIN EN ISO 1183-1測定。
- 16、 一種根據申請專利範圍第12至15項任一項之聚異氰脲酸酯複合材料用於製造組件之用途。
- 17、 一種構成為或包含根據申請專利範圍第12至16項任一項之聚異氰脲酸酯複合材料之組件。