

公告 發明專利說明書

99年2月修正替換頁

中文說明書替換頁(99年2月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：095121008

※ 申請日期：95.6.13

※IPC 分類：C08G

18/60

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒組合物及其使用方法

CATALYST COMPOSITION AND PROCESS USING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商摩曼帝夫特性材料公司

MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

代表人：(中文/英文)

D 葛林 維卡瑞

VICARI, D. GLENN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州奧爾巴尼市企業森林大道22號4樓

22 CORPORATE WOODS BOULEVARD, 4th FLOOR, ALBANY, NEW YORK, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

維多利歐 波那皮梭那

BONAPERSONA, VITTORIO

國 籍：(中文/英文)

義大利 ITALY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年06月14日；11/152,427

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種觸媒組合物，其包括選自由鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應的溶劑中之溶液。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於生產含有異三聚氰酸酯、胺基甲酸酯、脲及/或縮二脲基團之聚胺基甲酸酯之觸媒組合物。該觸媒組合物亦可用於形成用於熱絕緣之蜂巢式聚合物。

【先前技術】

含有胺基甲酸酯及主要含有異三聚氰酸酯基之硬質泡沫(PIR泡沫)已為人所知一段時間。煙、部分鹵代煙及用化學方法產生之二氧化碳在硬質泡沫生產中通常用作發泡劑。

溶於具有高OH值的多元醇中之鹼金屬羧酸鹽通常在硬質泡沫生產中用作觸媒。歸因於其活性及相對低成本，通常使用溶於乙二醇或二甘醇中之2-乙基己酸鉀，二醇濃度自25%至50%。然而，在硬質泡沫生產中引入相對大量之該等觸媒組合物時，調低指數(index)至不利影響泡沫性質水平之程度。特定言之，泡沫產品之尺寸穩定性嚴重受損，且該聚合物之耐火性由胺基甲酸酯基的存在而降低。

在美國專利第5,084,485號中，用水替代高OH多元醇用作鹼金屬羧酸鹽之溶劑。然而，此溶液不適合於使用低含水量之調配物，諸如在絕緣泡沫或高密泡沫生產中利用聚異氰酸酯，此時相對大量水之存在係有害的。此外，使用美國專利第5,084,485號中所述之觸媒組合物作為形成PIR泡沫之一組份導致不合需要之性質。更特定言之，如美國

專利第5,084,485號中所述，溶於至少50%水中之相對大量鹼金屬羧酸鹽在硬質泡沫生產中用作觸媒，導致大量殘留水及隨之形成二氧化碳，不利影響泡沫產品之性質水平，例如，更高脆性、更低尺寸穩定性及熱絕緣因數(歸因於充當發泡劑之二氧化碳的形成限制使用諸如烴或氫氟碳化物之其他發泡劑的可能性)、異氰酸酯之更高消耗量及降低控制泡沫密度的能力。

因此，需要一觸媒組合物，其包括溶液中之鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽，該溶液可應用至生產性質水平(例如耐火性及尺寸穩定性)得以改良之硬質泡沫。

【發明內容】

根據本發明之一實施例，提供一觸媒組合物，其包括鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群中至少一者之成份及與聚異氰酸酯之異氰酸酯基不反應的溶劑組成之溶液。

本發明之目標係提供一觸媒組合物，其包括選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群的至少一種成份，用於生產經高度交聯、尺寸穩定及為剛性之PIR泡沫，其中用於該觸媒鹽之溶劑不含任何實質量之會與異氰酸酯反應之OH、NH或NH₂官能基。

本發明之另一目的係提供一液體觸媒組合物，其包括選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群的至少一種成份，其能夠減少異三聚氰酸酯稀釋成胺基甲酸酯且改良硬質泡沫之耐火性及機械性質。

本發明之另一目的係提供一具有在室溫下可處理之合適

黏度的觸媒組合物。

本發明之另一目的係提供基於金屬羧酸鹽(諸如鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽)之三聚反應觸媒，其具有在異氰酸酯或異氰酸酯預聚物中之改良儲存穩定性。

彼等熟習此項技術者易瞭解之該等及其他目的係藉由在基於羧酸鹽溶液之觸媒組合物存在下使聚異氰酸酯與具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子之化合物反應而實現，該羧酸鹽溶液中羧酸鹽含量以重量計係自約10%至約90%。羧酸鹽溶液中之溶劑係無醇類溶劑，其大體上無或毫無OH、HN或NH₂官能基，藉此防止形成胺基甲酸酯與異氰酸酯之鏈且不消耗三聚反應所需之異氰酸酯。此外，羧酸鹽為選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群的至少一種成份。另外，具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子之化合物當指數大於約150時，具有介於自約400至約10,000之分子量。

本文所用之術語"指數"係關於泡沫之交聯程度，其習慣上視其中用於產生泡沫之異氰酸酯量等於產生泡沫所需的異氰酸酯之化學計量量，或理論量之泡沫具有指數100。因此，指數用於定義未交聯或過度交聯之程度。根據下列通式計算該指數：異氰酸酯總量除以由調配物之OH或NH或NH₂官能基與水所需之異氰酸酯的化學計量量。異氰酸酯之化學計量量為包括水之調配物之所有反應性組份的重量之和，除以其各自當量及乘以異氰酸酯當量。此外，OH值係觸媒組合物中存在之羥基的測量量，且用mg KOH/

每公克觸媒組合物表示。

【實施方式】

本發明係關於一觸媒組合物，其具有選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應的溶劑中之溶液。

根據本發明之另一實施例，該溶劑係以該觸媒組合物重量計小於約90%之量存在。根據本發明之另一實施例，水之存在，以該觸媒組合物之重量計，係小於約25%。

根據本發明之另一實施例，提供一種形成觸媒組合物的方法，其包括乙基己酸與KOH之50%水溶液反應以形成反應混合物，向該反應混合物中加入一溶劑及反應後自包括該溶劑之該反應混合物中移除過量的水。根據本發明之另一實施例，乙基己酸對KOH之莫耳比率自約0.9:1.0高達至1.1:1.0。根據本發明之另一實施例，該莫耳比率自約1.0:1.0高達至1.05:1.0。根據本發明之另一實施例，自該反應混合物中移除過量水可利用真空下蒸餾而執行。根據本發明之另一實施例，該方法之溫度可維持低於約80℃。

根據本發明之另一實施例，具有一成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑及以觸媒組合物重量計小於約25%之量存在之水中的溶液的觸媒組合物，該成份係選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一者，其中該溶劑之量以該觸媒組合物之重量計小於約90%。

根據本發明之另一實施例，最終觸媒組合物中存在之水的量小於約5重量%。根據本發明之另一實施例，最終觸

媒組合物中存在之水的量小於約4.5重量%。根據本發明之另一實施例，最終觸媒組合物中存在之水的量小於約3.5重量%。

本發明亦係關於一觸媒組合物，其用於生產含有胺基甲酸酯及主要含有異三聚氰酸酯基之硬質泡沫，其藉由a)至少一種聚異氰酸酯與b)具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子之至少一種化合物，在c)具有選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑中之溶液的觸媒組合物，及d)發泡劑存在下反應而得到。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽之量以該觸媒組合物重量計小於90%。根據本發明之另一實施例，水之量亦可以該觸媒組合物重量計小於約25%。此外，其他已知助劑及添加劑可應用於硬質泡沫生產中。發泡劑可為水、煙、氣體、氫氣氟碳化物、氫氟碳化物或其任何組合。該反應可於指數高於約150下進行。根據本發明之另一實施例，該指數在自約170至約400範圍內變化。視情況，觸媒組合物中可存在鏈段增長劑及/或交聯劑，其具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子及自約32至約399之分子量。根據本發明之另一實施例，該具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子之至少一種化合物具有自約400至約10,000之分子量。

根據本發明之另一實施例，一溶液用作三聚反應觸媒，該溶液為鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽溶於大體上無或毫無OH、NH或NH₂官能基之溶劑中。根據本發明之另一

實施例，該羧酸鹽以該溶液總重量計自約10重量%至約90重量%的範圍內存在。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽以該溶液總重量計自約10重量%至約80重量%的範圍內存在。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽可為羧酸鈉、羧酸鉀或羧酸鈣。

根據本發明之另一實施例，觸媒組合物中存在之羧酸鹽量為以溶液總重量計自約50重量%至約80重量%，觸媒組合物中存在之溶劑量為以溶液總重量計自約20重量%至約50重量%，且觸媒組合物中殘留水之量為以溶液總重量計小於約25重量%。根據本發明之另一實施例，觸媒組合物之OH值小於約20 mg KOH/公克最終觸媒組合物。

羧酸鹽可自直鏈或環狀羧酸或聚羧酸衍生，諸如甲酸、乙酸、丙酸、3-氯丙酸、特戊酸、丁酸、 γ -氨基丁酸、戊酸、丙烯酸、肉桂酸、丁烯酸、油酸、苯甲酸、2-羥基苯甲酸、對氨基苯甲酸、對甲基苯甲酸、萘酸、環戊烷羧酸、3,3-二甲基環己烷羧酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸。根據本發明之另一實施例，該羧酸含有至少一羧基且具有介於自約46至約2000之分子量。

或者，該羧酸鹽可自具有一或多個羥基之羧酸或聚羧酸衍生。根據本發明之另一實施例，羧酸鹽可為乳酸鉀、蓖麻油酸鉀及二羥甲基丙酸鉀。

根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽可為辛酸鹽，諸如

辛酸鋰、辛酸鈉、辛酸鉀、辛酸鈣、2-乙基己酸鋰、2-乙基己酸鈉、2-乙基己酸鈣或2-乙基己酸鉀。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽為2-乙基己酸鉀。

用於本發明實施例之溶液中的溶劑可為非質子性溶劑或，無或大體上無OH、NH及/或NH₂官能基之化學化合物。非質子性溶劑可為甲氧基-醚；包括醋酸酯、己二酸酯及苯二甲酸酯之酯；酮；磷酸酯或三級胺。該等溶劑可替代具有高OH基度且一般用於生產聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯之多元醇型溶劑。此外，根據本發明，用於溶液中之溶劑，亦可提供具有適合生產聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯之低黏度溶液。

根據本發明之另一實施例，該溶劑包括在化學反應期間不與異氰酸酯基反應之官能基。根據本發明之另一實施例，非質子性溶劑可為二烷基亞砷、N,N-二烷基烷醇醯胺、芳基或烷基膦酸酯、三烷基磷酸酯、有機碳酸酯、三級胺、酮或其任何組合物。根據本發明之另一實施例，該溶劑為二-乙基-乙基-膦酸酯、四亞甲基砷、1-甲基-2-吡咯啉酮、三乙基磷酸酯、三丁基乙基磷酸酯、乙腈、二甲基碳酸酯、二甲基苯胺、二甲胺基丙基六氫三嗪、五甲基二伸乙基胺、二-異丁基酮(di-isobutylketone)、甲基正戊基酮或其任何組合物。

或者，該溶劑可為大體上無游離羥基之醚。根據本發明之另一實施例，該溶劑為大體上無游離羥基且自單、二-或聚羧酸與一元醇、二醇、三醇或二醇醚衍生之酯，自脂

族或芳族酸與二醇衍生之甘油三酯，具有大體上無游離-NH基且自脂族或芳族羧酸與胺衍生之醃胺，或其任何組合物。該溶劑亦可為大體上無游離羥基之矽烷或矽氧烷聚烷醚共聚物。

根據本發明之另一實施例，觸媒組合物可包括其量為以溶液總重量計自約10重量%至約90重量%的鹼金屬羧酸鹽或鹼土金屬羧酸鹽。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽之量為以溶液總重量計自約10重量%至約80重量%。根據本發明之另一實施例，該羧酸鹽之量為以溶液總重量計自約50重量%至約80重量%。

根據本發明之另一實施例，該觸媒組合物可包括其量為以溶液總重量計自約10重量%至約90重量%之溶劑。根據本發明之另一實施例，該溶劑之量為以溶液總重量計自約20重量%至約90重量%。根據本發明之另一實施例，該溶劑之量為以溶液總重量計自約20重量%至約50重量%。

本發明之觸媒組合物亦可含有來自羧酸鹽之形成之水，其中水之量為以觸媒組合物總重量計低於約25重量%。根據本發明之另一實施例，觸媒組合物中存在之水量小於約5重量%。

根據本發明之另一實施例，觸媒組合物之OH值小於約20 mg KOH/公克。根據本發明之另一實施例，觸媒組合物之OH值小於約10 mg KOH/公克觸媒組合物。

根據本發明之另一實施例，觸媒組合物具有選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於以

觸媒組合物重量計約10%至約25%範圍內之量存在之水中的溶液，其中該羧酸鹽之量為以觸媒組合物重量計約75%至約90%範圍內。

根據本發明之另一實施例，觸媒組合物具有選自鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑中的溶液，其中該溶劑之量為以觸媒組合物重量計約10%至約25%，且其中該羧酸鹽之量為以觸媒組合物重量計約75%至約90%範圍內。

發泡劑可為煙、氣體、氫氣氟碳化物、氫氟碳化物或其任何組合物。根據本發明之另一實施例，發泡劑為異戊烷、正戊烷、環戊烷、異丁烯、氮氣、空氣、二氧化碳、HCFC-142b、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-245ca、HFC-236ea、HFC-365mfc，及類似物，四甲基矽烷或其任何組合物。根據本發明之另一實施例，發泡劑為全氟烷烴、酯、醛、酮或其任何組合物。根據本發明之另一實施例，發泡劑為異戊烷、正戊烷、環戊烷、異丁烷、HCFC-141b、HCFC-245fa、HFC-365mfc、HFC-134a或其任何組合物。

本發明之觸媒組合物可加入至異氰酸酯、異氰酸酯預聚物或多元醇組份中。

本發明之觸媒組合物亦可用於聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物中，其中該觸媒組合物之量為以聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物總重量計自約0.3%至約10%範

圍內。

或者，鹼金屬羧酸鹽可為辛酸鹽。根據本發明之另一實施例，鹼金屬羧酸鹽為2-乙基己酸鉀。另外，溶液之鹼金屬羧酸鹽含量可為自約10重量%至約90重量%範圍內。根據本發明之另一實施例，鹼金屬羧酸鹽含量為自約10重量%至約80重量%。根據本發明之另一實施例，鹼金屬羧酸鹽含量為自約50重量%至約80重量%。

習知應用於製備聚異三聚氰酸酯泡沫技術中之任何聚異氰酸酯可應用於上述泡沫反應混合物中。根據本發明之另一實施例，已知為聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯之聚異氰酸酯可應用於上述泡沫反應混合物。根據本發明之另一實施例，聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯可包括以亞甲基雙(苯基異氰酸酯)重量計自約20%至約85%且混合物之剩餘組份可為具有官能度(functionality)大於約2.0之聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯。該等聚異氰酸酯之詳細描述及其製備方法可於美國專利第3,745,133號中發現，其內容以全文引用的方式併入本文。

根據本發明之另一實施例，任何有機聚異氰酸酯可用於本發明方法中。合適之聚異氰酸酯包括芳族、脂族、雜環、芳脂族及環脂族聚異氰酸酯及其任何組合物。可用異氰酸酯之實例包括：二異氰酸酯，諸如間-伸苯基二異氰酸酯、對-伸苯基二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,6-伸己基二異氰酸酯、1,4-伸己基二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、六氫甲苯二異氰酸酯

及其異構體、1,5-伸苯基二異氰酸酯、1-甲基-苯基-2,4-苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基-甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基-甲烷二異氰酸酯、4,4'-二伸苯基二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二伸苯基二異氰酸酯及3,3'-二甲基-二苯基-丙烷-4,4'-二異氰酸酯；三異氰酸酯，諸如2,4,6-甲苯三異氰酸酯；及聚異氰酸酯，諸如4,4'-二甲基-二苯基-甲烷-2,2',5,5'-四異氰酸酯及聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯。根據本發明之另一實施例，聚異氰酸酯為聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、間或對伸苯基二異氰酸酯、伸己基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯及二苯基甲烷二異氰酸酯。

用於生產硬質泡沫之異氰酸酯可為已討論之類型，例如，由 Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第 75 至 136 頁中所述類型，例如彼等對應於式 $Q(NCO)_n$ 之類型，其中 $n=2$ 至 4，及 Q 為含有 2 至 18 個碳原子之脂族烴基、含有 4 至 15 個碳原子之環脂族烴基、含有 6 至 15 個碳原子之芳族烴基，或含有 8 至 15 個碳原子之芳脂族烴基。根據本發明之另一實施例，式 $Q(NCO)_n$ 中之 n 等於 2。根據本發明之另一實施例，脂族烴基含有 6 至 10 個碳原子。根據本發明之另一實施例，環脂族烴基含有 5 至 10 個碳原子。根據本發明之另一實施例，芳族烴基含有 6 至 13 個碳原子。根據本發明之另一實施例，芳脂族烴基含有 8 至 13 個碳原子。

該等聚異氰酸酯之特定實例於德國 Offenlegungsschrift 2,832,253，第 10 至 11 頁中給出。或者，聚異氰酸酯亦可為

藉由苯胺-甲醛縮合物("粗MDI")與含有碳化二醯亞胺基、胺基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、異三聚氰酸酯基、脲基或縮二脲基("改質聚異氰酸酯")之聚異氰酸酯光氯化產生類型之2,4-甲苯二異氰酸酯或2,6-甲苯二異氰酸酯("TDI")及聚苯基聚亞甲基聚異氰酸酯之混合物。改質聚異氰酸酯自2,4-甲苯二異氰酸酯及/或2,6-甲苯二異氰酸酯或自4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及/或2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯衍生。

具有至少兩個二異氰酸酯反應性氫原子及分子量為自400至約10,000之化合物可用於本發明之方法。該等化合物可包括含有胺基、硫醇基及羧基之化合物。根據本發明之另一實施例，該等化合物含有羥基。根據本發明之另一實施例，該等化合物包括2至8個羥基，尤其彼等分子量介於自約1,000至約6,000範圍內之化合物。根據本發明之另一實施例，分子量介於自約2,000至約6,000之範圍內。

含有至少2個羥基之聚醚、聚酯、聚碳酸酯及聚酯醯胺係可應用於本發明方法(例如，生產均一及蜂巢式聚胺基甲酸酯)之異氰酸酯反應性化合物之類型實例。該等已知化合物之特定實例在德國 Offenlegungsschrift 2,832,253，第11-18頁中給出。根據本發明之另一實施例，聚醚、聚酯、聚碳酸酯及聚酯醯胺含有2至8個羥基。根據另一實施例，聚醚、聚酯、聚碳酸酯及聚酯醯胺含有2至6個羥基。根據本發明之另一實施例，聚醚、聚酯、聚碳酸酯及聚酯醯胺具有自約28至約56之OH值。根據本發明之另一實施

例，可使用上述聚醚、聚酯、聚碳酸酯及聚酯鹽胺之任何組合物。

或者，在本發明方法期間，反應混合物中包括含有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子及具有自約32至約399分子量之化合物。該等化合物可含有羥基及/或胺基及/或硫醇基及/或羧基。根據本發明之另一實施例，該等化合物係含有羥基及/或胺基之化合物，其作為鏈段增長劑及/或交聯劑。該等化合物可含有自2至8個異氰酸酯反應性氫原子。根據本發明之另一實施例，該等化合物含有自2至4個異氰酸酯反應性氫原子。該等化合物之特定實例在德國 Offenlegungsschrift 2,832,253 第10-20頁中給出。

類似地，習知地用於生產聚異三聚氰酸酯泡沫之任何多元醇可用於根據本發明之泡沫反應混合物中。該等多元醇包括具有自2至6官能度及介於自約60高達至1000或更高分子量之聚醚及聚酯多元醇。當可使用具有更高分子量之多元醇時，多元醇傾向為固體或高度黏稠液體，且相應地較為不理想，因為難以搬運及混溶性考慮。

根據本發明之另一實施例，多元醇以每聚異氰酸酯當量約0.01當量至約0.4當量範圍內之量應用於形成反應混合物之泡沫中。該等多元醇之詳細描述及示例於美國專利第3,745,133號中給出，其以全文引用的方式併入本文。

在本發明中，包括該新穎觸媒組合物之反應組份可藉由任何已知單級方法，例如預聚方法或半預聚方法反應。可使用諸如彼等美國專利第2,764,565號中所述之機器。此

外，任何已知層合方法亦可生產含有胺基甲酸酯及主要含有異氰酸酯基之硬質泡沫。亦可用於本發明實踐之特定其他處理機器於Kunststoff-Handbuch第VII卷，由Vieweg及Hochtlen編輯，Carl Hanser Verlag, Munchen 1996，例如在第121-205頁中給出。

根據本發明之另一實施例，所有組份在指數高於約150時反應。根據本發明之另一實施例，所有組份在指數自約170至約300時反應。

可使用根據本發明生產之含有胺基甲酸酯及主要含有異三聚氰酸酯基之硬質泡沫，例如，作為絕緣材料，尤其用於建築業。

根據本發明之另一實施例，聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯泡沫組合物可進一步包含可選已知之添加劑，諸如活化劑、觸媒或加速劑、著色劑、顏料、染料、交聯劑/鏈段增長劑、界面活性劑、填充劑、穩定劑、抗氧化劑、增塑劑、阻燃劑及類似物。

舉例而言，填充劑可包括習知有機及無機填充劑及增強劑。更具體實例包括無機填充劑，諸如矽酸鹽礦石，例如，諸如葉蛇紋石(antigorite)、蛇紋石(serpentine)、角閃石(hornblends)、閃石(amphibole)、纖維蛇紋石(chrysotile)，及滑石粉之頁矽酸鹽(phyllosilicate)；金屬氧化物，諸如氧化鋁、氧化鈦及氧化鐵；金屬鹽，諸如白堊(chalk)、重晶石及無機顏料，諸如硫化鎘、硫化鋅及玻璃及其他；高嶺土(瓷土)、矽酸鋁及硫酸鋁與矽酸鋁之共

沉澱物，及天然及合成纖維礦石，諸如矽灰石、金屬，及各種長度之玻璃纖維。適當有機填充劑之實例為碳黑、三聚氰胺、松香、環戊二烯樹脂、纖維素纖維、聚醯胺纖維、聚丙烯腈纖維、聚胺基甲酸酯纖維，及基於芳族及/或脂族二羧酸酯之聚酯纖維，及特定言之碳纖維。根據本發明之另一實施例，無機及有機填充劑可單獨或作為混合物使用。

用於本發明方法之可選助劑及添加劑包括易於揮發之有機物，其進一步充當發泡劑；已知反應加速劑及反應延遲劑；表面活性添加劑，諸如乳化劑及泡沫穩定劑；已知單元調節劑，諸如石蠟或脂肪醇或二甲基聚矽氧烷；顏料；染料；已知阻燃劑，諸如二苯基甲苯酚基磷酸酯、三甲苯酚基磷酸酯；防老化及風化作用之穩定劑；增塑劑；抑黴劑及抑菌劑；及亦諸如硫酸鋇、矽藻土、碳黑或白堊之填充劑。

該等可選助劑及填充劑之特定實例於例如，德國 Offenlegungsschrift 2,732,292，第 21-24 頁中所述。在 Kunststoff-Handbuch，第 VII 卷，由 Vieweg 及 Hochtlen 編輯，Carl Hanser Verlag, Munchen，1966，例如在第 103 至 113 頁上可發現，表面活性添加劑及泡沫穩定劑、單元調節劑、反應延遲劑、穩定劑、阻燃劑、增塑劑、染料、填充劑、抑黴劑及抑菌劑之其他實例(其可視情況根據本發明使用)及該等添加劑之詳細用途及其作用方式細節。

適當阻燃劑之實例為三甲苯酚基磷酸酯、三(2-氯乙基)

磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯，及三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。本發明組合物中之適當阻燃劑包含FYROL PCF®，其為三(氯丙基)磷酸酯，可自Akzo Nobel Functional Chemicals購得。

除上述鹵素取代磷酸酯外，亦可能使用無機或有機阻燃劑，諸如紅磷、氧化鋁水合物、三氧化銻、氧化砷、聚磷酸銨(自Clariant購得之EXOLIT®)及硫酸鈣，可膨脹石墨或三聚氰酸衍生物，例如三聚氰胺，或兩種或兩種以上阻燃劑之混合物，例如聚磷酸銨與三聚氰胺，及(若需要)玉米澱粉或聚磷酸銨、三聚氰胺及可膨脹石墨及/或(若需要)芳族聚酯。

根據本發明之另一實施例，泡沫反應混合物中可包括UV性能增強劑或UV光穩定劑，以防止由於UV光使得複合結構中化學及物理性質受破壞或損失。根據本發明之另一實施例，UV性能增強劑包括來自Ciba之Tinuvin® 1130及Tinuvin® 292。當然，可包括自Ciba或任何其他等同供應商購得之任何其他UV性能增強劑。此外，其他UV性能增強劑可包括(但不限於)來自Ciba之Tinuvin® 123及Tinuvin® 900。

上述其他習知助劑及添加劑之另外細節可分別自專業文獻得到，例如，自由J. H. Saunders及K. C. Frisch之專論，高聚物(High Polymers)，第XVI卷，聚胺基甲酸酯(Polyurethanes)，第1部分及第2部分，Interscience Publishers 1962及1964，或Kunststoff-Handbuch，聚胺基

甲酸酯 (Polyurethane)，第 VII 卷，Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna，第 1 版及第 2 版，1966 及 1983；上述文獻以引用的方式併入本文。

闡明下列實例以說明本發明且不應視作限制其範疇。在實例中，除非另外說明，所有份數及百分數皆以重量計。對照實例 1-2 及實例 3-10

對照實例 1-2 為可分別自 Pelron Corporation 及 Air Products and Chemical, Inc. 購得之觸媒組合物。

利用下列程序製備實例 3：144.2 公克 2-乙基己酸在燒瓶中與 112.2 公克 50% 之 KOH 水溶液混合且攪拌 10 分鐘。65.5 公克 DMSO 接著加入至反應混合物中，且藉由真空下蒸餾自該反應混合物中移除水直至觸媒組合物中殘留約 3.5% 之水。得到該觸媒組合物之澄清溶液。

利用下列程序製備實例 9：147.1 公克 2-乙基己酸在燒瓶中與 112.2 公克 50% 之 KOH 水溶液混合及攪拌 10 分鐘。65.5 公克二-異丁基-己二酸接著加入至反應混合物中，及藉由真空下蒸餾自包括二-異丁基-己二酸之該反應混合物中移除水直至觸媒組合物中殘留約 3.5% 之水。得到該觸媒組合物之澄清溶液。

除各個實例中使用不同溶劑之外，利用上述關於實例 3 之同樣程序製備實例 3-8。

對照實例 1-2 及實例 3-10 之組合物列於下表 1 中。OH 值為觸媒組合物中存在之羥基的測量量，且用 mg KOH / 公克觸媒組合物表示。

表 1

觸媒組合物	組份
對照實例1	70% 2-乙基己酸鉀，27% 乙二醇及3% 水（自Pelron 購得具有OH值為485且黏度為2500 cPS(@25°C)之Pelcat® 9865)
對照實例2	70% 2-乙基己酸鉀，27% 二甘醇及3% 水(自Air Product購得具有OH值為285且黏度為6500 cPs(@ 25°C)之DABCO® K-15)
實例3	70% 2-乙基己酸鉀，27% 二甲基亞砷 及3% 水 (OH值為0 且黏度為1200 cPs @25°C)
實例4	70% 2-乙基己酸鉀，27% 三乙基磷酸酯 及3% 水 (OH值為0.7 且黏度為3500 cPs @25°C)
實例5	70% 2-乙基己酸鉀，27%二-異丁基酮及 3% 水 (OH值為0 且黏度為4000 cPs @25°C)
實例6	70% 2-乙基己酸鉀，27% 醋酸丁基卡必酯及3% 水 (OH值為5.3 且黏度為3000 cPs @25°C)
實例7	70% 2-乙基己酸鉀，27% PEG (400) 二油酸酯及 3% 水 (OH值為6.6 且黏度為12000 cPs @25°C)
實例8	70% 2-乙基己酸鉀，27% PEG (400) 2-乙基己酸及3% 水 (OH值為4.4 且黏度為 15000 cPs@25°C)
實例9	70% 2-乙基己酸鉀，27% 二-異丁基-己二酸酯及3% 水 (OH值為3.0 且黏度為5500 cPs @25°C)
實例10	70% 2-乙基己酸鉀，27% 溶劑DBE® (自二元酸-己二酸、戊二酸及辛二酸產生之二元酯，其均為天然產生材料，可自Invista購得)及3% 水 (OH值為1.5且黏度為1000 cPs @25°C)

對照調配物實例 11 及調配物實例 12-18

該等調配物實例係關於製造硬質泡沫。用以生產硬質泡沫之特定觸媒組合物、材料及量，以及自泡沫測試得到之結果列於下表 2 中。

程序：除異氰酸酯外之所有調配物組份在容器中攪拌直至得到均一混合物。接著加入異氰酸酯至均一混合物中，且用螺旋槳在 5000 r.p.m. 下攪拌 7 秒。接著立即將反應混合物倒入至 20×20×20 cm 木盒中，在此泡沫發生膨脹及硬

化。24小時之後測量泡沫性質。

表 2

調配物 #	對照調配物實例11	調配物實例12	調配物實例13	調配物實例14	調配物實例15	調配物實例16	調配物實例17	調配物實例18
TERATE® 2541 (自Invista購得之芳族聚酯多元醇)，公克	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6
水，公克	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Niax® C-5 (自GE advanced materials購得之胺觸媒)，公克	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TCPP® (自Akzo購得之阻燃劑)，公克	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
Niax® 聚矽氧L-5107 (自GE advanced materials購得之泡沫穩定劑)，公克	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Solkane® 365mfc (自Solvay購得之發泡劑)，公克	24	24	24	24	24	24	24	24
總重量，公克	117.2	117.2	117.2	117.2	117.2	117.2	117.2	117.2
觸媒組合物	對照實例1	實例3	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8	實例9
觸媒組合物, pbw	3	3	3	3	3	3	3	3
Voranate® M 229 (自DOW chemicals購得之聚合MDI)	138	138	138	138	138	138	138	138
NCO指數	2.23	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
垂直於泡沫增長之壓縮強度kPa (標準@ 35kg/m3)	92.7	103.4	103.0	107.0	108.8	108.8	111.1	108.9
Butler chimney 保留之重量百分數	86.6%	90.2%	92.4%	90.9%	90.9%	91.3%	90.8%	93.1%

可觀察到利用調配物12-18分別與實例3至9之觸媒組合物一起產生之泡沫，較利用對照調配物實例11與對照實例1之觸媒組合物產生之泡沫具有增強之壓縮強度且燃燒測試後保留更多重量。

對照調配物實例 19-20 及調配物實例 21-26

利用如關於對照調配物 11 及調配物實例 12-18 中所述及所使用之相同程序及反應物生產一系列泡沫，除芳族聚酯多元醇、發泡劑不同及在某些情況下觸媒組合物不同。用以生產對照調配物實例 19-20 及調配物實例 21-26 之特定觸媒組合物、材料及量及自泡沫測試得到之結果列於下表 3 中。

表 3

調配物 #	對照調配物實例 19	對照調配物實例 20	調配物實例 21	調配物實例 22	調配物實例 23	調配物實例 24	調配物實例 25	調配物實例 26
Stepanpol® PS 2412 (自 Stepan inc. 購得之芳族聚酯多元醇)，公克	80	80	80	80	80	80	80	80
Niax® C-5 (自 GE advanced materials 購得之胺觸媒)，公克	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水，公克	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Niax® Silicone L-6900 (自 GE advanced materials 購得之泡沫穩定劑)，公克	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
正戊烷，公克	12	12	12	12	12	12	12	12
觸媒組合物	對照實例 1	對照實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 10
觸媒組合物, pbw	4	4	4	4	4	4	4	4
Voranate® M 229 (自 DOW chemicals 購得之聚合 MDI)，公克	172.0	172.0	172.0	172.0	172.0	172.0	172.0	172.0
NCO 指數	2.74	2.83	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97	2.97
垂直於泡沫增長之壓縮強度 kPa (標準 @ 35kg/m ³)	107.7	105.3	113.7	114.5	126.4	119.6	120.9	118.6
Butler chimney 保留之重量百分數	84.8%	85.6%	88.8%	88.2%	89.0%	87.5%	87.9%	90.0%

可觀察到利用調配物實例21-26分別與實例3至7及10之觸媒組合物一起產生之泡沫，較分別利用對照調配物實例19-20與對照實例1-2之觸媒組合物產生之泡沫，具有增強之壓縮強度且燃燒測試後保留更多重量。

雖然展示且描述示範性實施例，但彼等熟習此項技術者應瞭解可在不偏離本發明精神及範疇時對其作出各種修改及替換。因此，應瞭解用說明而非限制之方式描述本發明。

十、申請專利範圍：

公告
及鹼土金

1. 一種觸媒組合物，其包含選自由鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群中之至少一種成份溶於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑中的溶液，其中該金屬羧酸鹽係衍生自選自由甲酸、乙酸、丙酸、3-氯丙酸、特戊酸、丁酸、 γ -胺基丁酸、戊酸、丙烯酸、乳酸鉀、蓖麻油酸、二羥甲基丙酸、辛酸、2-乙基己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸組成之群的至少一羧酸，且該溶劑為選自由無游離羥基之醚、甲氧基-醚、酯、二烷基亞砷、三級胺、酮或其任何組合物組成之群的非質子性溶劑，該羧酸鹽之存在量以該溶液總重量計係自約10重量%至約90重量%，該溶劑之存在量以該溶液總重量計係自約10重量%至約90重量%，且水之存在量以該組合物重量計係小於約25%。
2. 如請求項1之觸媒組合物，其中該羧酸鹽係選自由羧酸鈉、羧酸鉀及羧酸鈣組成之群。
3. 如請求項1之觸媒組合物，其中該羧酸含有至少一個羧基且具有介於自46至2000之分子量。
4. 如請求項1之觸媒組合物，其中該羧酸鹽為辛酸鋰、辛酸鈉、辛酸鉀、辛酸鈣、2-乙基己酸鋰、2-乙基己酸鈉、2-乙基己酸鈣或2-乙基己酸鉀。
5. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑包括在化學反應期間不與異氰酸酯基反應之官能基。

6. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑係選自磷酸酯、芳基或烷基膦酸酯、三烷基磷酸酯、有機碳酸酯或其任何組合物。
7. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑為非質子性溶劑，其選自由二-乙基-乙基-膦酸酯、四亞甲基砷、1-甲基-2-吡咯啉酮、三乙基磷酸酯、三丁基乙基磷酸酯、乙腈、二甲基碳酸酯、二甲基苯胺、二甲胺基丙基六氫三嗪、五甲基二仲乙基胺、二-異丁基酮、甲基正戊酮或其任何組合物組成之群。
8. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑係大體上無游離羥基之醚，大體上無游離羥基係指觸媒組合物具有小於約20 mg KOH/公克的OH值。
9. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑為大體上無游離羥基，其係指觸媒組合物具有小於約20 mg KOH/公克的OH值，且自單、二-或聚羧酸與一元醇、二醇、三醇或二醇醚衍生之酯，自脂族或芳族酸與二醇衍生之甘油三酯，無游離-NH基且自脂族或芳族羧酸與胺衍生之鹽胺，或其任何組合物。
10. 如請求項1之觸媒組合物，其中該組合物中存在之水量，以該組合物最終重量計，係小於5%。
11. 如請求項1之觸媒組合物，其中該組合物係加至異氰酸酯、異氰酸酯預聚物或多元醇組份中。
12. 如請求項1之觸媒組合物，其包含小於20 mg KOH/每公克觸媒組合物之OH值。

13. 如請求項1之觸媒組合物，其中該羧酸鹽之存在量，以該溶液總重量計，係自約50重量%至約80重量%。
14. 如請求項1之觸媒組合物，其中該溶劑之存在量，以該溶液總重量計，係自約20重量%至約50重量%。
15. 如請求項1之觸媒組合物，其進一步包含小於約10 mg KOH/每公克觸媒組合物之OH值。
16. 一種觸媒組合物，其具有一溶液，該溶液包含選自由鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份於不與聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑及水中，其中該金屬羧酸鹽係衍生自選自由甲酸、乙酸、丙酸、3-氯丙酸、特戊酸、丁酸、 γ -胺基丁酸、戊酸、丙烯酸、乳酸鉀、蓖麻油酸、二羥甲基丙酸、辛酸、2-乙基己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸組成之群的至少一羧酸，且該溶劑為選自由無游離羥基之醚、甲氧基-醚、酯、二烷基亞砷、三級胺、酮或其任何組合物組成之群的非質子性溶劑，該水以該觸媒組合物之重量計係以小於25%之量存在，其中該溶劑之存在量，以該觸媒組合物重量計，係小於90%。
17. 如請求項16之觸媒組合物，其中該溶劑係選自磷酸酯、芳基或烷基膦酸酯、三烷基磷酸酯、有機碳酸酯或其任何組合物。
18. 一種聚胺基甲酸酯調配物，其使用以該聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物總重量計自0.3%至10%之量的如

請求項16之觸媒組合物。

19. 一種聚胺基甲酸酯調配物，其使用以該聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物總重量計自0.3%至10%之量之如請求項1之觸媒組合物。
20. 一種含有胺基甲酸酯及異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯泡沫，其藉由至少一種聚異氰酸酯與具有至少兩個異氰酸酯反應性氫原子之至少一種化合物，在具有包含選自由鹼金屬羧酸鹽及鹼土金屬羧酸鹽組成之群之至少一種成份溶於不與該聚異氰酸酯之異氰酸酯基反應之溶劑中的溶液之觸媒組合物存在下反應而得到，其中該金屬羧酸鹽係衍生自選自由甲酸、乙酸、丙酸、3-氯丙酸、特戊酸、丁酸、 γ -胺基丁酸、戊酸、丙烯酸、乳酸鉀、蓖麻油酸、二羥甲基丙酸、辛酸、2-乙基己酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸組成之群的至少一羧酸，且該溶劑為選自由無游離羥基之醚、甲氧基-醚、酯、二烷基亞砷、三級胺、酮或其任何組合物組成之群的非質子性溶劑，該羧酸鹽之存在量以該溶液總重量計係自約10重量%至約90重量%，該溶劑之存在量以該溶液總重量計係自約10重量%至約90重量%，且水之存在量以該組合物重量計係小於約25%。
21. 如請求項20之聚胺基甲酸酯泡沫，其中該溶劑係選自磷酸酯、芳基或烷基磷酸酯、三烷基磷酸酯、有機碳酸酯或其任何組合物。

22. 一種聚異三聚氰酸酯調配物，其使用以該聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物總重量計自約0.3%至約10%之量的如請求項16之觸媒組合物。
23. 一種聚異三聚氰酸酯調配物，其使用以該聚胺基甲酸酯或聚異三聚氰酸酯調配物總重量計自約0.3%至約10%之量之如請求項1之觸媒組合物。