



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I513724 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：103118163

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl.：

*C08G18/09 (2006.01)**C08G18/79 (2006.01)**C08G18/76 (2006.01)**C08G18/22 (2006.01)**C08G18/65 (2006.01)**C08G18/66 (2006.01)*

(30)優先權：2013/05/24

歐洲專利局

13169074.5

(71)申請人：亨茲曼國際公司(美國) HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (US)

美國

(72)發明人：維貝克 雨果 VERBEKE, HUGO (BE)；佛貝克 漢斯 高德里 基多 VERBEKE, HANS GODELIEVE GUIDO (BE)；艾司貝林 克里斯提恩 ESBELIN, CHRISTIAN (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201231543A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 47 頁

(54)名稱

適用於製造可固化聚異氰酸酯組合物之含醛化合物

ALDEHYDE COMPRISING COMPOUNDS SUITABLE FOR MAKING CURABLE
POLYISOCYANATE COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係關於一種可固化聚異氰酸酯組合物，其包含至少一或多種聚異氰酸酯化合物；至少一或多種三聚催化劑化合物；至少一或多種醛化合物，其中該醛化合物係選自具有結構 R-CHO 之化合物，其中 CHO 為醛基且 R 為選自具有 1-50 個碳原子，較佳 1-20 個碳原子之烷基、烯基或芳基的烴基；及至少一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂ 之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物。

A curable polyisocyanate composition comprising at least one or more polyisocyanate compounds, at least one or more trimerization catalyst compounds, at least one or more aldehyde compounds wherein the aldehyde compound is selected from compounds with the structure R-CHO wherein CHO is an aldehyde group and R is a hydrocarbyl group selected from an alkyl, alkenyl or aryl having 1-50 carbon atoms, preferably 1-20 carbon atoms, and at least one or more compounds selected from compounds which comprise a carboxamide group having the structure -CO-NH₂ and/or from compounds which comprise a group having the structure -CO-NH-CO-.

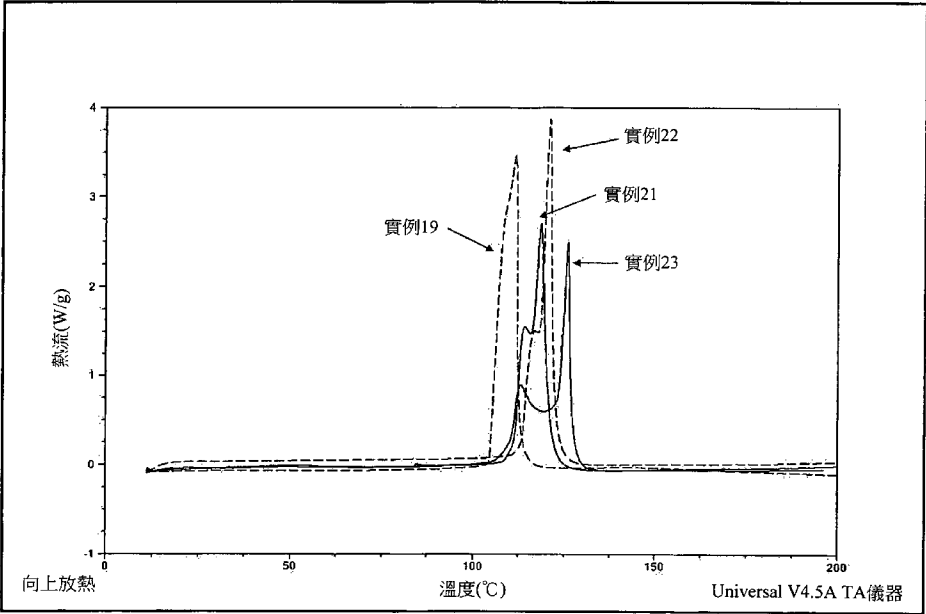


圖1

發明摘要

※ 申請案號： 103118163

※ 申請日： 103 5 23

C08G18/09(2006.01)
C08G18/79(2006.01)
C08G18/76(2006.01)
C08G18/22(2006.01)
C08G18/65(2006.01)
C08G18/66(2006.01)

※IPC 分類：C08G

【發明名稱】

適用於製造可固化聚異氰酸酯組合物之含醛化合物

ALDEHYDE COMPRISING COMPOUNDS SUITABLE FOR
MAKING CURABLE POLYISOCYANATE COMPOSITIONS

【中文】

本發明係關於一種可固化聚異氰酸酯組合物，其包含至少一或多種聚異氰酸酯化合物；至少一或多種三聚催化劑化合物；至少一或多種醛化合物，其中該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中CHO為醛基且R為選自具有1-50個碳原子，較佳1-20個碳原子之烷基、烯基或芳基的烴基；及至少一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物。

【英文】

A curable polyisocyanate composition comprising at least one or more polyisocyanate compounds, at least one or more trimerization catalyst compounds, at least one or more aldehyde compounds wherein the aldehyde compound is selected from compounds with the structure R-CHO wherein CHO is an aldehyde group and R is a hydrocarbyl group selected from an alkyl, alkenyl or aryl having 1-50 carbon atoms, preferably 1-20 carbon atoms, and at least one or more compounds selected from compounds which comprise a carboxamide group having the structure -CO-NH₂ and/or from compounds which comprise a group having the structure -CO-NH-CO-.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

適用於製造可固化聚異氰酸酯組合物之含醛化合物

ALDEHYDE COMPRISING COMPOUNDS SUITABLE FOR
MAKING CURABLE POLYISOCYANATE COMPOSITIONS

【技術領域】

本發明係關於適合於製造可固化聚異氰酸酯組合物之醛化合物。

本發明進一步係關於一種用於製備該可固化組合物之方法。

本發明又進一步係關於一種藉由使可固化組合物反應來製備含聚異三聚氰酸酯之材料的方法，且係關於一種藉由使該可固化組合物反應而製得的含聚異三聚氰酸酯之材料。

最近，已提出包含聚異氰酸酯、鹵化鋰、脲化合物及環氧樹脂之可固化組合物；參見PCT/EP2010/054492。

PCT/EP2011/069562揭示藉由組合及混合環氧樹脂組合物及聚異氰酸酯組合物而獲得之可固化組合物，該環氧樹脂組合物包含環氧樹脂、一元醇及/或多元醇、及包含甲醯胺基之化合物，該聚異氰酸酯組合物包含聚異氰酸酯、鹵化鋰及脲化合物。

出人意料地，吾等已發現，當使用可固化的含醛之組合物而非可固化的含環氧化合物之樹脂組合物時，使目前先進技術中可固化組合物(PCT/EP2011/069562)反應以形成含聚異三聚氰酸酯之材料所需的固化溫度可明顯降低。

進一步發現，本發明之可固化組合物的適用期與目前先進技術中基於含環氧化合物之樹脂組合物的可固化組合物相當。

因此，本發明係關於一種聚異氰酸酯組合物，其包含適合於製造

可固化聚異氰酸酯組合物之醛化合物。

因此，本發明係關於一種可固化的含聚異氰酸酯之組合物及一種用於製造該可固化組合物之方法。該可固化組合物包含：

- 一或多種聚異氰酸酯化合物，及
- 一或多種醛化合物，及
- 一或多種包含具有結構- CO-NH_2 -之甲醯胺基的化合物及/或包含具有結構- CO-NH-CO- -之基團的化合物，及
- 一或多種三聚催化劑化合物，及
- 視情況包含的不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑及/或一元醇及/或多元醇

其中每醛當量之甲醯胺當量數為0.0005-1，且較佳0.005-0.7，且最佳0.01-0.5。

本發明又進一步係關於一種藉由使以上界定之可固化組合物在高溫下反應來製備聚異三聚氰酸酯的方法，且係關於以此方式製備之聚異三聚氰酸酯材料。

【發明內容】

根據**第一態樣**，揭示可固化聚異氰酸酯組合物，該組合物包含：

- 至少一或多種聚異氰酸酯化合物，
- 至少一或多種三聚催化劑化合物，
- 至少一或多種醛化合物，其中該醛化合物係選自具有結構 R-CHO -之化合物，其中CHO為醛基且R為選自具有1-50個碳原子、較佳1-20個碳原子之烷基、烯基或芳基的烴基，及
- 至少一或多種選自包含具有結構- CO-NH_2 -之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構- CO-NH-CO- -之基團之化合物的化合物

其中包含具有結構- CO-NH_2 -之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構- CO-NH-CO- -之基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，

且

其中包含甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為三聚催化劑之當量數的至少0.75倍。

根據實施例，每醛當量的包含甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為0.0005-1，且較佳0.005-0.7，且最佳0.01-0.5。

根據實施例，該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中CHO為醛官能基且R為選自具有1-50個碳原子、較佳1-20個碳原子之烷基、烯基或芳基的烴基。

根據實施例，該醛化合物中之該烴基R為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，且/或包含一或多個不飽和度及/或視情況選用之一或多個芳族環，且/或視情況進一步包含較佳選自氧、鹵素、氮之雜原子，且/或視情況包含一或多個包含雜原子之官能基，該官能基較佳選自羥基、鹵素、羧基、酯基、醚基、醛基及/或胺基及該等基團之組合。

根據一個實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為具有結構R₁-CO-NH-CO-R₂之化合物，其中R₁及R₂各自彼此獨立地選自1)氫(-H)，2) -NR₃R₄，3)具有1-100個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、氧、異氰酸酯基及/或胺基之烴基，其中R₃及R₄彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-20個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，其中R₁及R₂可彼此連接，基本上形成包括-CO-NH-CO-基團之環結構，且其中對應於該式R₁-CO-NH-CO-R₂之該等化合物中的烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

根據一個實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物

可為具有結構 R_1 -CO-NH-CO- R_2 之化合物，其中 R_1 及 R_2 與-CO-NH-CO-基團一起形成包括-CO-NH-CO-基團之4至12員環結構。

根據一個實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為包含-CO-NH-CO-NH-基團之化合物，且可為包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物與包含反應性NCO基團之聚異氰酸酯化合物的反應產物。該化合物可對應於 R_6 -CO-NH-CO-NH- R_7 ，其中該包含甲醯胺基之化合物可對應於NH₂-CO- R_6 ，其中 R_6 為1)氫(-H)，2) -NR₈R₉，3)具有較佳1-20個碳原子且更佳1-10個碳原子且視情況進一步包含1-3個羥基及/或醚基、鹵素及/或胺基之烴基，4)苯基或5)甲苯基或6) - R_{10} -CO-NH₂，其中 R_8 及 R_9 彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基較佳具有1-10個碳原子且更佳1-6個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素及/或胺基，且其中 R_{10} 為具有至多8個碳原子之二價烴基，及此等甲醯胺之混合物，且其中該包含反應性NCO基團之化合物對應於 R_7 -NCO，且其中 R_7 係選自氫及烴基，該等烴基具有1-20個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，且其中該等烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

根據一個實施例，該聚異氰酸酯組合物中之該聚異氰酸酯化合物係選自甲苯二異氰酸酯、亞甲基二苯基二異氰酸酯或包含亞甲基二苯基二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物、或該等聚異氰酸酯之混合物。

根據本發明之一些實施例，除上文所引用之化合物以外，該聚異氰酸酯組合物可進一步包含不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或一元醇及/或多元醇溶劑、及/或一元醇/多元醇組合物。

該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。

根據一個實施例，該三聚催化劑化合物係選自一或多種有機鹽，該有機鹽較佳選自鹼金屬、鹼土金屬及/或四級銨有機鹽，更佳選自羧酸鹽及/或烷氧化物，諸如乙酸鉀、己酸鉀、乙基己酸鉀、辛酸鉀、乳酸鉀、乙氧鈉、甲酸鈉、甲酸鉀、乙酸鈉、苯甲酸鉀及其混合物。

根據一個實施例，該三聚催化劑化合物係選自含有鹵化鋰(較佳LiCl)及環氧樹脂之組合物，其限制條件為鹵化鋰之當量數相對於環氧化合物之當量數的比在1:2至1:80之範圍內，更佳在1:2至1:40之範圍內，且甚至更佳為1:4至1:30。該催化劑組合物視情況進一步包含脲化合物(較佳藉由使聚異氰酸酯與胺化合物反應來製備)。

根據**第二態樣**，揭示一種用於製造根據本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物的方法。該方法可包含至少以下步驟：

- 組合及混合一或多種醛化合物、一或多種聚異氰酸酯、及一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物，及隨後或至少同時

- 組合及混合一或多種三聚催化劑化合物，該等三聚催化劑化合物視情況溶解於不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或多元醇/一元醇組合物中，該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。

其中，在該可固化聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH-CO-基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且其中向聚異氰酸酯組合物中添加的包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為向聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數的至少**0.75倍**。

根據實施例，所添加的包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數至少大於

催化劑化合物之當量數，且在該可固化聚異氰酸酯組合物中包含-CO-NH-CO-基團之化合物的最終濃度使得-CO-NH-CO-基團相對於異氰酸酯基之數目的比率為至多1，較佳至多0.01，更佳至多0.005。

根據實施例，所添加的包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的初始當量數較佳為催化劑化合物之當量數的**4倍**，且在該可固化聚異氰酸酯組合物中該包含-CO-NH-CO-基團之化合物的最終濃度使得-CO-NH-CO-基團相對於異氰酸酯基之數目的比率為至多1，較佳至多0.01，更佳至多0.005。

根據實施例，藉此使用根據本發明之第一態樣的可固化組合物來揭示一種含聚異三聚氰酸酯之材料及一種用於製造該材料之方法。

該含聚異三聚氰酸酯之材料藉由使根據本發明之第一態樣的可固化組合物在至少90℃，較佳至少100℃，更佳至少120℃，最佳地等於或至少125℃之高溫下反應至少幾分鐘及至多2小時來製得。

根據實施例，本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物可形成穩定、中間性且可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料。

本發明的中間性、可進一步固化之含聚異三聚氰酸酯之材料包含自由異氰酸酯基(NCO)，NCO值為5-30重量%，NCO值更佳為15-25重量%，且當在室溫(約20℃)及環境壓力下保持至少若干小時，更佳保持最小5小時，最佳保持超過24小時時，該聚異三聚氰酸酯化合物之最終濃度與其初始值相比變化不超過10% (以NCO值之變化形式計算)。

根據實施例，用於製造穩定中間性且可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料的方法，該方法包含至少以下步驟：

- 組合及混合一或多種聚異氰酸酯、一或多種醛化合物、及一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具

有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物，及隨後或至少同時

- 以一定量組合及混合一或多種三聚催化劑化合物，以使得包含具有結構-CO-NH₂-之基團之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數相對於三聚催化劑之當量數的比小於4且高於0.75，較佳地在介於1與3之間的範圍內，更佳在介於1.2與2之間的範圍內，最佳在介於1至1.5之間的範圍內，及隨後

- 使組合物反應，以達成90°C以下之高溫，及隨後

- 視情況冷卻組合物

其中在使包含具有有結構-CO-NH₂-之基團之化合物的異氰酸酯組合物與三聚催化劑化合物反應的步驟之前或者之後以一定量添加一或多種醛化合物，以使得在該聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH₂-之化合物的當量數目小於或等於醛之當量數。

根據一個實施例，使該組合物反應之步驟產生90°C以下之高溫且自然冷卻至室溫。

中間性且可進一步固化的包含聚異三聚氰酸酯之材料具有可向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料添加添加劑的優點，該等諸如填充材料、纖維……因此，該中間性、可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料可進一步包含添加劑及/或待黏結之材料，諸如木片、木塵、木材薄片、木板；紙及卡紙板(均撕碎或分層)；砂、蛭石、黏土、水泥及其他矽酸鹽；粉碎之橡膠、粉碎之熱塑性塑膠、粉碎之熱固性材料；任何材料之蜂巢狀物，如卡紙板、鋁、木材及塑膠；金屬粒子及板；呈顆粒狀形式或層狀之軟木；天然纖維，如亞麻、大麻及劍麻纖維；合成纖維，如聚醯胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、聚酯及碳纖維；無機纖維，如玻璃纖維及岩綿纖維；無機填充劑，如BaSO₄及CaCO₃；奈米粒子，如黏土、無機氧化物及碳；玻璃珠、磨砂玻璃、空心玻璃珠；經膨脹或可膨脹之珠粒；未經處理之或經處理之廢棄物，如經研

磨、切短、碾碎或粉碎之廢棄物，且詳言之飛灰；編織及無紡織物；及兩種或兩種以上此等材料之組合。

本發明的中間性、可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料具有另一個優點，其為其中聚異三聚氰酸酯之形成(PIR反應)可為有意停止(中斷)以達成聚異氰酸酯轉化為聚異三聚氰酸酯的所需程度之轉化率且因此有意地使聚異氰酸酯材料未完全固化的材料。目前先進技術中仍包含自由NCO基團的含聚異三聚氰酸酯之材料亦可進一步固化，但隨後僅在極高溫下固化(大多稱為「後固化」)，在本發明之範疇中，進一步固化意謂在約125°C之相對低溫下。本發明之進一步固化始終在250°C以下之溫度下達成。

根據實施例，揭示一種用於使上述中間性可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法，以及在進一步(最終)固化之後獲得的該含聚異三聚氰酸酯之材料。

根據實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料**進一步固化的方法**包含將包含一或多種醛化合物的該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料在至少90°C，較佳至少100°C，更佳至少120°C，最佳等於或至少125°C之高溫下加熱至少幾分鐘及至多2小時的步驟。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法可進一步包含在於至少90°C之高溫下加熱該組合物的步驟之前向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料中另外添加三聚催化劑的步驟。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法在於至少90°C之高溫下加熱該組合物的步驟之前進一步包含向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料中添加及混合添加劑及/或待黏結之材料的步驟，該添加劑及/或待黏結之材料諸如木片、木塵、木材薄片、木板；紙及卡紙板(均撕碎或分層)；砂、蛭石、黏

土、水泥及其他矽酸鹽；粉碎之橡膠、粉碎之熱塑性塑膠、粉碎之熱固性材料；任何材料之蜂巢狀物，如卡紙板、鋁、木材及塑膠；金屬粒子及板；呈顆粒狀形式或層狀之軟木；天然纖維，如亞麻、大麻及劍麻纖維；合成纖維，如聚醯胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、聚酯及碳纖維；無機纖維，如玻璃纖維及岩綿纖維；無機填充劑，如BaSO₄及CaCO₃；奈米粒子，如黏土、無機氧化物及碳；玻璃珠、磨砂玻璃、空心玻璃珠；經膨脹或可膨脹之珠粒；未經處理之或經處理之廢棄物，如經研磨、切短、碾碎或粉碎之廢棄物，且詳言之飛灰；編織及無紡織物；及兩種或兩種以上此等材料之組合。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法進一步包含另一個額外之後固化步驟。

亦揭示可藉由上述方法獲得的含聚異三聚氰酸酯之材料。

獨立及附屬申請專利範圍陳述本發明之特定及較佳特徵。根據附屬申請專利範圍之特徵可按需要與獨立或其他附屬申請專利範圍之特徵組合。

本發明之以上及其他特徵(characteristics)、特徵(feature)及優點將由進一步陳述之實施方式及實例而變得顯而易見。

定義及術語

在本發明之情形下，以下術語具有以下含義：

1) 異氰酸酯指數或NCO指數或指數：

存在於調配物中的NCO基團相對於異氰酸酯反應性氫原子之比率，以百分比形式給出：

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氫}]} \quad (\%).$$

[活性氫]

換言之，NCO指數表達實際上用於調配物中的異氰酸酯相對於理論上反應所需(與在調配物中所用異氰酸酯反應性氫之量反應)之異

氰酸酯量的百分比。

應觀察到，如本文所使用之異氰酸酯指數係自實際聚合過程視點考慮的，該過程產生與異氰酸酯成分及異氰酸酯反應性成分有關的材料。在異氰酸酯指數之計算中不考慮在預先步驟中消耗以產生經改質之聚異氰酸酯(包括在此項技術中以預聚物形式提及之該等異氰酸酯衍生物)的任何異氰酸酯基或在預先步驟(例如與異氰酸酯反應以產生經改質的多元醇或多元胺)中消耗的任何活性氫。僅考慮在實際聚合階段中存在的自由異氰酸酯基及自由異氰酸酯反應性氫(若使用，則包括水中之氫)。

2) 出於計算異氰酸酯指數之目的，如本文所用之表述「異氰酸酯反應性氫原子」係指存在於反應性組合物中之羥基與胺基中的全部活性氫原子；此意謂出於在實際聚合過程中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) 反應系統：組分之組合，其中聚異氰酸酯保持在與異氰酸酯活性組分分離之一或多個容器中。

4) 術語「平均標稱羥基官能性」(或簡而言之「官能性」)在本文中用於指示多元醇或多元醇組合物之數目平均官能性(每個分子中羥基之數目)，假設此為用於其製備中之引發劑的數目平均官能性(每個分子中活性氫原子之數目)，但在實踐中其常常會因為某種末端不飽和而略微較小。

5) 除非另外指示，否則詞語「平均」係指數目平均。

6) 如本文所用之儲存期限係指化合物或在液體中包含化合物之組合物(例如本發明之三聚催化劑組合物)在於環境條件(室溫及環境壓力)下儲存時的穩定性，且係以該化合物或組合物保持低至足以用於加工之黏度及保持適合於其預定用途的時間段計算。

7) 如本文所用之適用期係指液體反應性組合物(例如本發明之可固化組合物)在於環境條件(室溫及環境壓力)下儲存時的穩定性，且係以該反應性組合物在與反應引發劑混合及/或經受反應引發條件(諸如經受高溫)之後保持適合於其預定加工的時間段計算。

8) 如本文所使用之「三聚催化劑」係指能夠催化(促進)自聚異氰酸酯形成異氰尿酸酯基的催化劑。

9) 含聚異三聚氰酸酯之材料係指聚異氰酸酯組合物，其包含以該材料之總重量計算超過10重量%聚異三聚氰酸酯，較佳至少50重量%聚異三聚氰酸酯，更佳75重量%聚異三聚氰酸酯。

10) 本發明之「(穩定)中間性、可進一步固化的含聚異氰酸酯之組合物」或「中間性含聚異三聚氰酸酯之材料」為滿足以下條件的含聚異三聚氰酸酯之材料：其能夠進一步固化，且藉由以下過程獲得：使特定量的本發明之(三聚)催化劑組合物、聚異氰酸酯組合物及視情況選用之一或多種醛化合物反應一定時間段，藉此到達高達80°C但確定低於90°C之溫度，以獲得部分固化的含聚異三聚氰酸酯之材料，該部分固化的含聚異三聚氰酸酯之材料仍包含自由異氰酸酯基(NCO)，NCO值為5-30重量%，NCO值更佳在15%與25%之間，且其中當在室溫(約20°C)及環境壓力下保持至少若干小時至若干天及甚至若干週，較佳保持1小時，更佳保持最小5小時，最佳保持超過24小時，該聚異三聚氰酸酯化合物之最終濃度與其初始值相比變化不超過10% (以NCO值之變化計算)。

11) 本發明的「進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料」為滿足以下各者的含聚異三聚氰酸酯之材料：其藉由以下過程來獲得：將本發明的中間性、可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料加熱至至少90°C，較佳至少100°C，更佳至少120°C，最佳至少125°C之溫度持續至少若干分鐘，以使得保留下之自由異氰酸酯基反應以形成含聚異

三聚氰酸酯之化合物。該進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料與中間性含聚異三聚氰酸酯之材料相比，異氰酸酯轉化率增加，且殘餘自由反應性異氰酸酯基較少或者幾乎沒有。

【圖式簡單說明】

圖1為顯示歸因於實例19、21、22及23固化之放熱反應的熱分析圖。

圖2為顯示歸因於實例20、24及25固化之放熱反應的熱分析圖。

圖3為顯示歸因於實例26及27固化之放熱反應的熱分析圖。

圖4為顯示歸因於實例28及29固化之放熱反應的熱分析圖。

【實施方式】

本發明係關於適合於製造可固化聚異氰酸酯組合物之醛化合物，以使得使該可固化組合物反應以形成含聚異三聚氰酸酯之材料所需的固化溫度與目前先進技術中包含環氧化合物之可固化聚異氰酸酯組合物(參見PCT/EP2011/069562)相比明顯降低。進一步發現，本發明之可固化組合物的適用期與目前先進技術中基於含環氧化合物之樹脂的可固化組合物相當。

根據**第一態樣**，揭示一種可固化的含聚異氰酸酯之組合物及一種用於製造該可固化組合物之方法。該可固化組合物包含：

- 一或多種聚異氰酸酯化合物，及
- 一或多種醛化合物，及
- 一或多種包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基的化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物，及
- 一或多種三聚催化劑化合物

其中包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基的化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且

其中向聚異氰酸酯組合物中添加的包含甲醯胺基之化合物及/或

包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為向聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數的至少**0.75倍**。

根據實施例，每醛當量的包含甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為0.0005-1，且較佳0.005-0.7，且最佳0.01-0.5。

根據實施例，該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中R可為任何通用烴基，諸如烷基、烯基或芳基側鏈。

根據實施例，該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中CHO為醛官能基且R為較佳具有1-50個碳原子、較佳1-20個碳原子之烴基。

根據實施例，本發明之醛化合物中的該烴基R為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

根據實施例，本發明之醛化合物中的該烴基R包含一或多個不飽和度及/或視情況選用之一或多個芳族環，且/或視情況進一步包含雜原子。該等雜原子可選自氧、鹵素、氮。

根據實施例，本發明之醛化合物中的該烴基R進一步包含一或多種包含雜原子之官能基。該官能基可選自烴基、鹵素、羧基、酯基、醚基及/或胺基、及該等基團之組合。

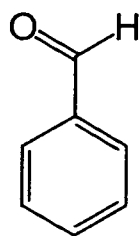
根據實施例，該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中R為可進一步包含一或多個另外之醛官能基的烴基。

根據實施例，該醛化合物可選自具有結構R-CHO之化合物，其中R為具有1-4個碳原子之烴基，且較佳包含對該聚異氰酸酯組合物中之其他化合物具有反應性之官能基，以避免在進一步加工期間蒸發，此等官能基更佳對NCO基團(源自聚異氰酸酯)具有反應性。

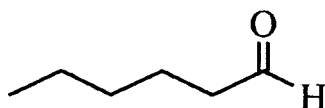
根據實施例，該醛化合物可選自具有結構R-CHO之化合物，其中

R為具有1-4個碳原子之烴基。為避免在加工期間蒸發，可使用加壓之模具。

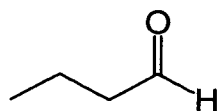
適合之醛化合物的實例為苯甲醛(I)、己醛(II)、丁醛(III)。



(I)



(II)



(III)

根據實施例，在一或多種包含甲醯胺基之化合物中的甲醯胺基較佳選自根據式 $\text{NH}_2\text{-CO-R}$ 之化合物，其中R為1)氫(-H)，2) $\text{-NR}_1\text{R}_2$ ，3) 具有1-20個碳原子且視情況包含烴基、醚基、鹵素及/或胺基之烴基，或4) $\text{-R}_3\text{-CO-NH}_2$ ，其中 R_1 及 R_2 彼此獨立地選自氫、烴基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-10個碳原子且視情況包含烴基、醚基、鹵素及/或胺基，且其中 R_3 為具有至多8個碳原子之二價烴基。亦可使用此等甲醯胺之混合物。該等甲醯胺之分子量較佳為至多499。

此等甲醯胺中之烴基可為直鏈或分支鏈、飽和或不飽和、及環狀或非環狀的；其可為脂族、芳族或芳脂族。

更佳之甲醯胺為其中R為以下各者之彼等甲醯胺：1) $\text{-NR}_1\text{R}_2$ ，2) 具有1-10個碳原子且視情況包含1-3個烴基及/或醚基之烷基，3) 苯基或4) 甲苯基，其中 R_1 及 R_2 彼此獨立地選自氫、烴基、苯基、甲苯基、及具有1-6個碳原子且視情況包含烴基及/或醚基之烷基。該等更佳化合物之混合物亦更佳。

極適用之甲醯胺的實例為以下各者。

R	名稱
-NH ₂	尿素
-NHOH	羥基脲
-NH(CH ₃)	N-甲基脲
-N(CH ₃) ₂	1,1-二甲基脲
-N(C ₂ H ₅) ₂	1,1-二乙基脲
-NH-C ₆ H ₅	苯基脲
-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	甲苯基脲
-H	甲醯胺
-CH ₃	乙醯胺
-C ₂ H ₅	丙醯胺
-OC ₂ H ₅	胺基甲酸乙酯
-OC ₄ H ₉	胺基甲酸丁酯
-OC ₆ H ₅	胺基甲酸苯酯
-OCH ₂ -CH ₂ OH	胺基甲酸羥乙酯
-OCH(CH ₃)-CH ₂ OH	胺基甲酸羥丙酯
-CH(CH ₃)-OH	乳醯胺
-C ₆ H ₅	苯甲醯胺
	菸鹼醯胺

最佳使用脲。應注意，在計算甲醯胺之當量數中，尿素視為含有2個甲醯胺基。

根據一個實施例，包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為具有結構R₁-CO-NH-CO-R₂之化合物，其中R₁及R₂各自彼此獨立地選自1)氫(-H)，2) -NR₃R₄，3)具有1-100個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、氧、異氰酸酯基及/或胺基之烴基，其中R₃及R₄彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-20個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，其中R₁及R₂可彼此連接，基本上形成包括-CO-NH-CO-基團之環結構，且其中對應於該式R₁-CO-NH-CO-R₂之該等化合物中的烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

根據實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為

具有結構 R_1 -CO-NH-CO- R_2 之化合物，其中 R_1 及 R_2 與-CO-NH-CO-基團一起形成包括-CO-NH-CO-基團之4至12員環結構。

根據一個實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為包含-CO-NH-CO-NH-基團之化合物，且可為包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物與包含反應性NCO基團之聚異氰酸酯化合物的反應產物。該化合物可對應於 R_6 -CO-NH-CO-NH- R_7 ，其中該包含甲醯胺基之化合物可對應於NH₂-CO- R_6 ，其中 R_6 為1)氫(-H)，2) -NR₈R₉，3)具有較佳1-20個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素及/或胺基之烴基，或4) -R₁₀-CO-NH₂，其中 R_8 及 R_9 彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-10個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素及/或胺基，且其中 R_{10} 為具有至多8個碳原子之二價烴基，及此等甲醯胺之混合物，且其中該包含反應性NCO基團之化合物對應於 R_7 -NCO，且其中 R_7 係選自氫及烴基，該等烴基具有1-20個碳原子且視情況包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，且其中該等烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

根據一個實施例，該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為包含-CO-NH-CO-NH-基團之化合物，且可為包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物與包含反應性NCO基團之聚異氰酸酯化合物的反應產物。該化合物可對應於 R_6 -CO-NH-CO-NH- R_7 ，其中 R_6 係選自1) -NR₈R₉，2)具有1-10個碳原子且視情況包含1-3個羥基及/或醚基之烷基，3)苯基或4)甲苯基，其中 R_8 及 R_9 彼此獨立地選自氫、羥基、苯基、甲苯基及具有1-6個碳原子且視情況包含羥基及/或醚基之烷基，及該等化合物之混合物。

根據實施例，用於製造本發明之聚異氰酸酯組合物的聚異氰酸酯化合物可選自脂族聚異氰酸酯，且較佳地選自芳族聚異氰酸酯。較佳

脂族聚異氰酸酯為六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基二環己基二異氰酸酯及環己烷二異氰酸酯，且較佳芳族聚異氰酸酯為甲苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、及尤其亞甲基二苯基二異氰酸酯(MDI)及包含亞甲基二苯基二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物(如所謂聚合性MDI、粗物質MDI、經脲并亞胺改質之MDI、及具有由MDI及包含MDI之聚異氰酸酯製得之自由異氰酸酯基的預聚物)、及該等聚異氰酸酯之混合物。MDI及包含MDI之聚異氰酸酯組合物為最佳的，且尤其為選自以下各者之彼等：1)二苯基甲烷二異氰酸酯，其包含至少35重量%、較佳至少60重量%之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-MDI)；2)經碳化二亞胺及/或脲并亞胺修飾的聚異氰酸酯1)之變異體，該變異體之NCO值為20重量%或20重量%以上；3)經胺甲酸乙酯修飾的聚異氰酸酯1)及/或2)之變異體，該變異體之NCO值為20重量%或20重量%以上且為過量聚異氰酸酯1)及/或2)與平均標稱羥基官能性為2-4且平均分子量為至多1000之多元醇的反應產物；4)二苯基甲烷二異氰酸酯，其包含包含3個或3個以上異氰酸酯基之同系物；5)預聚物，其NCO值為5-30重量%且為聚異氰酸酯1)-4)中之任一或多者與平均標稱羥基官能性為2-4其平均分子量超過1000且至多8000之多元醇的反應產物；及6)前述聚異氰酸酯中之任何者的混合物。

聚異氰酸酯1)包含至少35重量%之4,4'-MDI。該等聚異氰酸酯為此項技術中已知的，且包括純4,4'-MDI、及4,4'-MDI、2,4'-MDI及2,2'-MDI之異構混合物。應注意，2,2'-MDI在異構混合物中之量實際上處於雜質水準，且一般而言將不超過2重量%，其餘部分為4,4'-MDI及2,4'-MDI。如此等之聚異氰酸酯為此項技術中已知且市售可得的；例如來自Huntsman之Suprasec^R MPR及1306 (Suprasec為Huntsman Corporation或其附屬公司之商標，其已在一或多個國家登記但並非所

有國家)。

經碳化二亞胺及/或脲并亞胺修飾的以上聚異氰酸酯1)之變異體亦為此項技術中已知且市售可得的；例如來自Huntsman之Suprasec^R 2020。經胺甲酸乙酯修飾的以上聚異氰酸酯1)之變異體亦為此項技術中已知的，參見例如G. Woods之The ICI Polyurethanes Book 1990，第2版，第32-35頁。

聚異氰酸酯4)亦為廣泛已知且市售可得的。此等聚異氰酸酯常稱為粗物質MDI或聚合性MDI。實例為來自Huntsman之Suprasec^R 2185、Suprasec^R 5025及Suprasec^R DNR。

預聚物(聚異氰酸酯5))亦為廣泛已知且市售可得的。實例為均來自Huntsman之Suprasec^R 2054及Suprasec^R 2061。

亦可使用前述聚異氰酸酯之混合物，參見例如G. Woods之The ICI Polyurethanes Book 1990，第2版第32-35頁。該市售可得聚異氰酸酯之實例為來自Huntsman之Suprasec^R 2021。

根據實施例，該聚異氰酸酯組合物中之聚異氰酸酯化合物係選自甲苯二異氰酸酯、亞甲基二苯基二異氰酸酯或包含亞甲基二苯基二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物、或該等聚異氰酸酯之混合物。

根據一些實施例，除上文所引用之化合物以外，該聚異氰酸酯組合物可進一步包含不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑。

根據實施例，除上文所引用之化合物以外，該聚異氰酸酯組合物可進一步包含一元醇及/或多元醇溶劑。

該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。亦可使用一元醇及/或多元醇之混合物。

該等一元醇之實例為甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯酚、環己醇及平均分子量為200-5000之烴類一元醇，如脂族及聚醚一元醇。多元醇

之實例為乙二醇(ethylene glycol)、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、丙二醇(propylene glycol)、二伸丙甘醇、三伸丙甘醇、三羥甲基丙烷、山梨醇、蔗糖、甘油、乙二醇(ethanediol)、丙二醇(propanediol)、丁二醇、戊二醇、己二醇、碳原子比此等化合物更多且分子量為至多8000的芳族及/或脂族多元醇、平均分子量為200-8000之聚酯多元醇、平均分子量為200-8000之聚醚聚酯多元醇、及平均分子量為200-8000之聚醚多元醇。該等一元醇及多元醇為市售可得的。適用之實例為Daltocel F526、Daltocel F555及Daltocel F442，其全部為來自Huntsman之聚醚三醇；P400及Alcupol R1610，其為分別來自DOW及Repsol之聚醚多元醇；及Priplast 1838及3196，其為來自Croda的分子量分別為2000及3000之高分子量聚酯多元醇；及Capa 2043多元醇，來自Perstorp的平均分子量為約400之直鏈聚酯二醇；K-flex多元醇188及A308，其為來自King Industries的分子量分別為約500及430之聚酯多元醇；及芳族聚酯多元醇，如Stepanpol PH56及BC180，其平均分子量分別為約2000及600；及Neodol 23E，其為來自Shell之脂族一元醇。

最佳為平均分子量為200-6000且平均標稱官能性為2-4之聚酯及聚醚多元醇。

可視情況使用之溶劑應不具有異氰酸酯反應性基團。較佳溶劑為在25°C下為液體之有機溶劑。根據ASTM D445-11a所量測的25°C下之黏度為3000 mPa.s或3000 mPa.s以下的溶劑視為液體溶劑。最佳為在25°C下能夠溶解每公升溶劑超過1 mg之某種化合物的有機液體溶劑，所述化合物包含甲醯胺基。

當然使用以上指導，熟習此項技術者可容易地確定有機液體是否適合用作本發明中之溶劑。適合之溶劑的實例為酯(諸如乙酸乙酯、乙酸丙酯、碳酸伸丙酯、鄰苯二甲酸酯)、酮(諸如丙酮、甲基乙基

酮、甲基異丁基酮、環己酮)、脂族烴(諸如環己烷、庚烷)、氯化烴、(諸如氯仿、二氯甲烷)、芳族溶劑(諸如苯、甲苯)、醚(諸如乙醚、二噁烷、四氫呋喃)及其混合物。最佳選擇在環境壓力下或在真空下具有低沸點之溶劑(則其可自可固化組合物容易地去除)。其較佳應能夠溶解每公升溶劑至少10 g甲醯胺。溶劑量可在寬範圍之間變化。藉由所需包含甲醯胺之化合物的類型及量及其在所選擇之溶劑中的溶解性來確定下限。藉由考慮便利性及成本來確定上限：愈少愈好。

根據本發明之**第二態樣**，揭示一種用於製造根據本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物的方法。

根據實施例，該用於製造根據本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物的方法包含混合及/或組合至少：

- 第一液體，該第一液體包含一或多種醛化合物、一或多種聚異氰酸酯化合物、及一或多種選自包含具有結構- CO-NH_2 -之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構- CO-NH-CO- -之基團之化合物的化合物、及視情況選用的不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑及/或一元醇及/或多元醇溶劑及/或一元醇/多元醇組合物，與

- 第二液體，其包含一或多種三聚催化劑化合物，該等三聚催化劑化合物視情況溶解於不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或多元醇/一元醇組合物中，該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。

其中，在該可固化聚異氰酸酯組合物中具有- CO-NH-CO- -基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且向聚異氰酸酯組合物中添加的包含甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構- CO-NH-CO- -之基團之化合物的當量數為向聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數的至少0.75倍。

根據實施例，在可固化聚異氰酸酯組合物中每異氰酸酯當量之醛

當量數在0.003 -1，且較佳0.003-0.5，且最佳0.005-0.25之範圍內。可固化組合物中之化合物較佳在環境條件下組合及混合。成分在可固化組合物中之相對量以一定方式進行選擇，以提供至少300之指數。

根據實施例，用於製造該可固化聚異氰酸酯組合物之方法包含至少以下步驟：

- 組合及混合一或多種醛化合物、一或多種聚異氰酸酯、及一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物，及隨後或至少同時

- 組合及混合一或多種三聚催化劑化合物，該等三聚催化劑化合物視情況溶解於不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或多元醇/一元醇組合物中，該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇，及與

- 視情況選用的不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或多元醇/一元醇組合物，該多元醇/一元醇組合物較佳包含平均分子量較佳為32-6000且平均標稱官能性較佳為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。

其中，在該可固化聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH-CO-基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且向該聚異氰酸酯組合物中添加的選自包含甲醯胺基之化合物的化合物之當量數高於向該聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數的0.75倍。

根據實施例，向聚異氰酸酯組合物中添加的包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數至少大於向聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數。

根據實施例，三聚催化劑與向聚異氰酸酯組合物中添加包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基的化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物同時添加，以使得包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之

化合物的初始當量數較佳為催化劑化合物之當量數的**4倍**(或4倍以上)，且該包含-CO-NH-CO-基團之化合物在該可固化聚異氰酸酯組合物中的最終濃度使得-CO-NH-CO-基團相對於異氰酸酯基之數目的比率為至多1，較佳至多0.01，更佳至多0.005，以達成幾乎完全固化之聚異氰酸酯材料(含聚異三聚氰酸酯之材料)。

根據實施例，三聚催化劑在向聚異氰酸酯組合物中添加包含具有結構-CO-NH₂-之甲醯胺基的化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物**之後**添加，以使得該包含-CO-NH-CO-基團之化合物在該可固化聚異氰酸酯組合物中的最終濃度使得-CO-NH-CO-基團相對於異氰酸酯基之數目的比率為至多1，較佳至多0.01，更佳至多0.005。

根據一個實施例，該三聚催化劑化合物係選自一或多種有機鹽，該有機鹽較佳選自鹼金屬、鹼土金屬及/或四級銨有機鹽，更佳選自羧酸鹽及/或烷氧化物，諸如乙酸鉀、己酸鉀、乙基己酸鉀、辛酸鉀、乳酸鉀、乙氧鈉、甲酸鈉、甲酸鉀、乙酸鈉、苯甲酸鉀及其混合物。

根據一個實施例，該三聚催化劑為選自甲酸鹽或烷氧化物之有機金屬鹽，且較佳選自以下各者中之一或多者：乙酸鉀、己酸鉀、乙基己酸鉀、辛酸鉀、乳酸鉀、乙氧鈉、甲酸鈉、甲酸鉀、乙酸鈉、苯甲酸鉀及其混合物。

根據一個實施例，該三聚催化劑化合物係選自含有鹵化鋰及環氧樹脂之組合物，其限制條件為鹵化鋰之當量數相對於環氧化合物之當量數的比在1:2至1:80之範圍內，更佳在1:2至1:40之範圍內，且甚至更佳為1:4至1:30。鹵化鋰較佳選自氯化鋰及溴化鋰，氯化鋰最佳。該含有鹵化鋰(較佳LiCl)及環氧樹脂之催化劑組合物可進一步以一定量包含脲化合物，以使得每莫耳鹵化鋰的脲+縮二脲之當量數在0.5-

60，且最佳在0.5-30之範圍內。在計算該脲之當量數中，不考慮甲醯胺中之脲基。用於根據本發明使用之聚異氰酸酯組合物中的脲化合物之平均分子量為500-15000，且較佳為600-10000，且最佳為800-8000。該等脲化合物藉由使聚異氰酸酯及胺反應來製備。用於製備該脲化合物之聚異氰酸酯可選自上述聚異氰酸酯。用於製備該等脲化合物之胺可為單胺或多元胺。較佳使用視情況包含少量多元胺之單胺。該等混合物之平均胺官能性較佳為至多1.2。最佳僅使用單胺。該等胺較佳為一級胺。所用環氧樹脂較佳選自在20°C下為液體之任何環氧樹脂。用於與鹵化鋰組合的適合之環氧樹脂的實例為1)聚縮水甘油酯及聚(β-甲基縮水甘油基)酯，2)聚縮水甘油醚或聚(β-甲基縮水甘油基)醚，3)聚(N-縮水甘油基)化合物，4)聚(S-縮水甘油基)化合物，例如二-S-縮水甘油基衍生物，5)環脂族環氧樹脂，諸如雙(2,3-環氧環戊基)醚、2,3-環氧環戊基縮水甘油醚、1,2-雙(2,3-環氧環戊基氧基)乙烷或3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷甲酸。亦有可能使用其中1,2-環氧基結合至不同雜原子或官能基上的環氧樹脂，此等化合物包括例如4-胺基苯酚之N,N,O-三縮水甘油基衍生物、縮水甘油醚-水楊酸縮水甘油酯、N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油基氧基丙基)-5,5-二甲基乙內醯脲或2-縮水甘油基氧基-1,3-雙(5,5-二甲基-1-縮水甘油基乙內醯脲-3-基)丙烷。尤佳為在1)及2)中提及之彼等環氧樹脂，且最佳為在2)中提及之彼等環氧樹脂。

因此獲得之可固化組合物在環境條件下具有良好穩定性。其用於藉由使其在高溫(較佳50°C以上且最佳80°C以上)下反應來形成T_g (根據ASTM D4065量測)較佳為至少120°C之聚異三聚氰酸酯材料。因此，進一步係關於藉由使本發明之可固化組合物在高溫下反應來製得的聚異三聚氰酸酯材料，及可藉由使本發明之可固化組合物在高溫下反應來獲得的聚異三聚氰酸酯材料，及用於藉由使本發明之可固化組

合物在高溫下反應來製造此等聚異三聚氰酸酯材料的方法。反應較佳在至少300之指數下進行。較佳施加熱量，以使可固化組合物達到50℃以上，且最佳80℃以上之溫度。隨後，在溫度進一步增加(該反應放熱)的同時，可固化組合物可快速固化(所謂快速固化(snap-cure))。

本發明之可固化組合物可在多種複合物加工方法中用於形成多種複合材料。舉例而言，其可用於修復物體且尤其導管，該修復藉由根據所謂現場固化法將其施用於該物體或該導管之內部及/或外表面上來進行。本發明之可固化組合物可用於以樹脂傳遞模塑形式生產門板或蜂巢狀結構，以真空輔助樹脂輸注形式形成結構性汽車部分(諸如車罩或底盤軌)，以長絲纏繞形式生產壓力容器或氣體儲槽，及以拉擠成形形式形成玻璃纖維加強之複合梯或生產用於印刷電路板之預浸材，及用於薄片及塊狀模製混配方法。本發明之聚異三聚氰酸酯複合材料可進一步用於體育用品，用於汽車部分之高量生產，用於火車部分、航空、海洋應用、風力裝置、窗戶線材、構件、黏著劑、包裝、封裝劑及絕緣體。

在使其固化之前，可固化組合物可饋入至模具中以給予其一定形狀，或饋入至物體空腔中以為該物體提供聚異三聚氰酸酯內部，或饋入至表面上以為該表面提供聚異三聚氰酸酯覆蓋層，或其可用於修復物體且尤其導管，該修復藉由將其施用於該物體或該導管之內部及/或外表面上來進行(該導管修復之實例已描述於US 4009063、4366012及4622196中)或其可用於結合如已揭示於WO 2007/096216中之材料。

在使可固化組合物固化之前，可向其或其成分中添加添加劑。添加劑之實例為其他催化劑、發泡劑、界面活性劑、水清除劑(如原甲酸烷酯且尤其原甲酸三異丙酯)、抗微生物劑、阻燃劑、煙霧抑制劑、UV穩定劑、著色劑、塑化劑、內部脫模劑、流變改質劑、潤濕劑、分散劑及填充劑。

根據實施例，藉此使用根據本發明之第一態樣的可固化組合物來揭示一種含聚異三聚氰酸酯之材料及一種用於製造該材料之方法。該含聚異三聚氰酸酯之材料可藉由使根據本發明之第一態樣的可固化組合物在高溫下反應來製得。

根據實施例，本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物可形成穩定、中間性且可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料。

本發明的中間性、可進一步固化之含聚異三聚氰酸酯之材料包含自由異氰酸酯基(NCO)，NCO值為5-30重量%，NCO值更佳為15-25重量%，且當在室溫(約20℃)及環境壓力下保持至少若干小時，更佳保持最小5小時，最佳保持超過24小時時，聚異三聚氰酸酯化合物之最終濃度與其初始值相比變化不超過10% (以NCO值之變化形式計算)。

中間性且可進一步固化的包含聚異三聚氰酸酯之材料具有可向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料添加添加劑的優點，該等諸如填充材料、纖維……因此，該中間性、可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料可進一步包含添加劑及/或待黏結之材料，諸如木片、木塵、木材薄片、木板；紙及卡紙板(均撕碎或分層)；砂、蛭石、黏土、水泥及其他矽酸鹽；粉碎之橡膠、粉碎之熱塑性塑膠、粉碎之熱固性材料；任何材料之蜂巢狀物，如卡紙板、鋁、木材及塑膠；金屬粒子及板；呈顆粒狀形式或層狀之軟木；天然纖維，如亞麻、大麻及劍麻纖維；合成纖維，如聚醯胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、聚酯及碳纖維；無機纖維，如玻璃纖維及岩綿纖維；無機填充劑，如BaSO₄及CaCO₃；奈米粒子，如黏土、無機氧化物及碳；玻璃珠、磨砂玻璃、空心玻璃珠；經膨脹或可膨脹之珠粒；未經處理之或經處理之廢棄物，如經研磨、切短、碾碎或粉碎之廢棄物，且詳言之飛灰；編織及無紡織物；及兩種或兩種以上此等材料之組合。

本發明的中間性、可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料具有

另一個優點，其為其中聚異三聚氰酸酯之形成(PIR反應)可為有意停止(中斷)以達成聚異氰酸酯轉化為聚異三聚氰酸酯的所需程度之轉化率且因此有意地使聚異氰酸酯材料未完全固化的材料。目前先進技術中仍包含自由NCO基團的含聚異三聚氰酸酯之材料亦可進一步固化，但隨後僅在極高溫下固化(大多稱為「後固化」)，在本發明之範疇中，進一步固化意謂在約125°C之相對低溫下。本發明之進一步固化始終在250°C以下之溫度下達成。

發現在本發明之第一態樣的可固化聚異氰酸酯組合物中，聚異氰酸酯三聚催化劑之催化活性可中斷(停止)。為達成該中斷，可使用目前先進技術中可獲得的適合於自聚異氰酸酯開始與包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物組合來形成含聚異三聚氰酸酯之材料的任何三聚催化劑。該等催化劑之實例為金屬或四級銨之羧酸鹽及烷氧化物、三級胺衍生物、鹵化鋰(LiCl)與環氧化合物之組合(LiCl/環氧化合物催化劑)……

出人意料地，聚異氰酸酯組合物中聚異氰酸酯三聚催化劑之催化活性可中斷及再活化。三聚催化劑較佳選自有機鹽，較佳選自鹼金屬、鹼土金屬及/或四級銨之有機鹽。該有機鹽更佳選自羧酸鹽或烷氧化物及其混合物、較佳具有1-12個碳原子之甲酸鹽/烷氧化物組及其混合物。較佳實例為羧酸鈉、羧酸鉀、醇鈉及醇鉀。或者，聚異氰酸酯組合物中聚異氰酸酯三聚催化劑之催化活性可藉由使用LiCl/環氧化合物催化劑來中斷及再活化，其中LiCl之當量數相對於環氧化合物之當量數的比在1:2至1:80之範圍內，更佳在1:2至1:40範圍內，且甚至更佳為1:4至1:30。

聚異氰酸酯三聚催化劑之催化活性的中斷及/或再活化藉由以下過程來實現：向該聚異氰酸酯組合物中添加三聚催化劑與選自包含具有結構-CO-NH₂甲之醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-

之基團之化合物的化合物組合，以使得包含甲醯胺基之化合物相對於催化劑的比率對應於預定義之比率，及隨後使該聚異氰酸酯組合物經受預定義之加熱步驟。

向聚異氰酸酯組合物中添加三聚催化劑與選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物組合及隨後使此組合物與一或多種醛化合物反應產生高溫(低於90°C)。視在組合物不同組分之間的比率及加工條件而定，將達到大體上高溫(低於90°C)。反應將在一定時間點處停止且冷卻至室溫(自然，本身)，以獲得穩定的部分固化之聚異氰酸酯組合物或中間性含聚異三聚氰酸酯之材料。可在不額外添加熱量之情況下達成約80°C之高溫，因為形成含聚異三聚氰酸酯之材料放熱。

三聚反應之該中斷導致部分固化之聚異氰酸酯材料，或換言之導致中間性含聚異三聚氰酸酯之材料，該等材料在根據在產生最終固化之產物之前需要一定黏度的方法來製造時可為尤其需要的。在所有此等方法中，需要作為起始物質之但組分組合物具有一定程度之黏度且在環境條件下不顯示或極少顯示反應且持續給定時間段，以允許該等組合物以該等方法進行處理。

為允許三聚反應中斷，向聚異氰酸酯組合物中添加的選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的化合物之當量數小於向聚異氰酸酯組合物中添加的三聚催化劑之當量數的四倍且高於三聚催化劑之當量數的0.75倍。選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的化合物之當量數相對於三聚催化劑之當量數的比較佳在介於1至3之間的範圍內，更佳在介於1.2與2之間的範圍內，以形成本發明的「穩定」中間性含聚異三聚氰酸酯之材料。包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的當量數相對於三聚催化劑之當量數的比最佳在介於1與1.5之間的範圍內。包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的當

量數相對於三聚催化劑之當量數的比率可為1或接近1。

出人意料地，中間性(部分固化)含聚異三聚氰酸酯之材料的適用期藉由使用具有三聚催化劑相對於包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的特定比率的三聚催化劑組合物來達到多至若干天及更長，而不具有對隨後部分固化聚異氰酸酯組合物或中間性聚異三聚氰酸酯材料之最終固化的不利影響。

根據實施例，用於製造穩定、中間性且可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料的方法包含至少以下步驟：

- 組合及混合聚異氰酸酯組合物及一或多種包含具有結構-CO-NH₂之基團的化合物，及隨後或至少同時

- 以一定量組合及混合一或多種三聚催化劑化合物，以使得包含具有結構-CO-NH₂之基團之化合物的當量數相對於三聚催化劑之當量數的比低於4且高於0.75，較佳在介於1與3之間的範圍內，更佳在介於1.2與2之間的範圍內，最佳在介於1至1.5之間的範圍內，及隨後

- 使組合物反應，及隨後

- 視情況冷卻組合物

其中在使包含具有有結構-CO-NH₂之基團之化合物的異氰酸酯組合物與三聚催化劑化合物反應的步驟之前或者之後以一定量添加本發明之一或多種醛化合物，以使得在該聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH₂基團之化合物的當量數目小於或等於醛之當量數。

根據一個實施例，使該組合物反應之步驟產生90°C以下之高溫且自然冷卻至室溫。

根據實施例，揭示一種用於使中間性可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法，以及在進一步(最終)固化之後獲得的該含聚異三聚氰酸酯之材料。

根據實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固

化的方法包含將包含一或多種醛化合物的該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料在至少90℃，較佳至少100℃，更佳至少120℃，最佳等於或至少125℃之高溫下加熱至少幾分鐘及至多2小時的步驟。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法可進一步包含在於至少90℃之高溫下加熱該組合物的步驟之前向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料中另外添加三聚催化劑的步驟。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法在於至少90℃之高溫下加熱該組合物的步驟之前進一步包含向該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料中添加及混合添加劑及/或待黏結之材料的步驟，該添加劑及/或待黏結之材料諸如木片、木塵、木材薄片、木板；紙及卡紙板(均撕碎或分層)；砂、蛭石、黏土、水泥及其他矽酸鹽；粉碎之橡膠、粉碎之熱塑性塑膠、粉碎之熱固性材料；任何材料之蜂巢狀物，如卡紙板、鋁、木材及塑膠；金屬粒子及板；呈顆粒狀形式或層狀之軟木；天然纖維，如亞麻、大麻及劍麻纖維；合成纖維，如聚醯胺、聚烯烴、芳族聚醯胺、聚酯及碳纖維；無機纖維，如玻璃纖維及岩綿纖維；無機填充劑，如BaSO₄及CaCO₃；奈米粒子，如黏土、無機氧化物及碳；玻璃珠、磨砂玻璃、空心玻璃珠；經膨脹或可膨脹之珠粒；未經處理之或經處理之廢棄物，如經研磨、切短、碾碎或粉碎之廢棄物，且詳言之飛灰；編織及無紡織物；及兩種或兩種以上此等材料之組合。

根據一個實施例，用於使該中間性含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法可進一步包含另一個額外之後固化步驟。

亦揭示可藉由上述方法獲得的含聚異三聚氰酸酯之材料。

使用以下實例來說明本發明。

實例

所用化學品：

Jeffamine M600：可自Huntsman獲得之單官能性聚氧化乙烯聚氧丙烯一級胺，其分子量為約560 g/mol且氧丙烯/氧乙烯之比率為約9/1。在此等實例中稱為M-600

Suprasec S2020：來自Huntsman的經脲并亞胺修飾之聚異氰酸酯，其平均NCO值為29.5%，在此等實例中表示為S2020

Suprasec S2185：來自Huntsman之聚合性異氰酸酯，其平均NCO值為30.7%，在此等實例中稱為S2185

Suprasec 1306：來自Huntsman之純4,4'-MDI，本文中稱為S1306

Suprasec S3030：來自Huntsman的2,4'-MDI及4,4'-MDI之摻合物，表示為S3030

來自Repsol之Alcupol R1610，本文中表示為R1610：甘油起始之聚氧丙烯多元醇，其-OH值為160 mg KOH/g

Daltocel F526為來自Huntsman之聚酯三醇，本文中稱為F526，其-OH值為127 mg KOH/g

Araldite GY-240：來自Huntsman之雙酚A樹脂，其環氧當量為大致180

來自Air Products之Dabco K2097：乙酸鉀於二伸乙甘醇中之30 wt%溶液

來自Acros Organics之尿素99%

來自Aldrich之丙醯胺97%

來自Sigma Aldrich之丁醛99%

來自Sigma Aldrich之己醛99%

來自Fluka之苯甲醛分析標準品

在以下實例中，「醛組合物」係指包含以下各者之組合物：聚異

氰酸酯及本發明之一或多種醛化合物及選自本發明的包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物的化合物。

經修飾之異氰酸酯組合物的製備

實例1：

向31.2 g S2185 (0.227當量)中添加0.8 g丙醯胺(10.88 mmol)，且使之在攪拌及氮氣氛圍下在封閉容器中於80℃下反應2小時。獲得中等黏度之透明及均勻溶液。

隨後向以上預先冷卻至室溫之製備溶液中添加976.28 g S2020 (6.86當量)，接著混合所得混合物幾分鐘直至完整均勻化。

實例2：

將34.8 g S1306 (0.278當量)及25.2 g S3030 (0.202當量)預加熱至50℃以使之熔化，將其與8 g S2020 (0.056當量)及12 g S2185 (0.088當量)混合。隨後將所得摻合物加熱至60℃，且在封閉容器中於氮氣氛圍下攪拌直至完全均勻化。

向保持在60℃下的異氰酸酯之以上混合物中逐滴且在攪拌下添加保持在60℃下之20 g的尿素甲醯胺(0.033當量)於Daltocel F526中之5% (w/w)溶液。使所得摻合物在攪拌及氮氣氛圍下在於60℃下反應2小時，得到透明、流動性且均勻的經醯基脲修飾之異氰酸酯組合物。

隨後在另一個容器中，將以上製備的醯基脲經修飾之異氰酸酯組合物在50℃下進一步用149.43 g S1306 (1.199當量)、108.5 g S3030 (0.868當量)、2672.79 g S2020 (18.77當量)及51.67 g (0.378當量) S2185稀釋。將此異氰酸酯組合物在50℃下於氮氣氛圍下混合約15分鐘，直至完全均勻化。

實例3：

在玻璃燒瓶中，將80 g Suprasec 2185 (0.585當量)在氮氣氛圍下預加熱至60℃。在攪拌下向其中逐滴添加同樣預加熱至60℃之20 g的

尿素甲醯胺(0.033當量)於Daltocel F526中之5% (w/w)溶液。在添加完成之後，使所得摻合物在80℃下於攪拌及氮氣氛圍下進一步反應30分鐘，得到經醯基脲修飾之均勻異氰酸酯組合物。

隨後在另一個容器中，將195.26 g預加熱至60℃之Suprasec 2020 (1.371當量)與6.36 g以上製備的保持在60℃下的經醯基脲(2.12毫當量)修飾之異氰酸酯組合物混合。在攪拌幾分鐘及後續冷卻至室溫之後，獲得透明、流動性且均勻之異氰酸酯組合物3。

實例4：

將200 g Suprasec S2020 (1.405當量)與0.75 g 5% (w/w)尿素甲醯胺(1.25毫當量)之Daltocel F526溶液在室溫下混合。在攪拌幾分鐘之後，獲得透明、流動性且均勻之摻合物。

實例5：

將200 g Suprasec S2020 (1.405當量)與在添加之前保持在45℃下的0.75 g 10% (w/w)丙醯胺(1.03毫當量)之Alcupol R1610溶液在室溫下混合。在攪拌幾分鐘之後，獲得透明、流動性且均勻之摻合物。

實例6：

將保持在50℃下之1123.7 g Jeffamine M600及亦保持在50℃下之260 g S1306混合，且在80℃下於攪拌下反應1小時，以形成尿素化合物。

在攪拌的同時將23.9 g氯化鋰溶解於125.3 g乙醇中。

向以上製備的仍保持在80℃下之尿素化合物中添加此氯化鋰溶液。繼續攪拌約15分鐘。隨後藉由在85℃-95℃下蒸餾來去除大量乙醇，得到其中溶解有氯化鋰之尿素化合物。

隨後在適當體積之容器中，將285 g (2.00當量)Suprasec 2020預加熱至60℃ (在氮氣氛圍下)，接著添加15 g先前製備之同樣預加熱至60℃的其中溶解有氯化鋰之尿素化合物。在攪拌幾分鐘及隨後冷卻至室溫

之後，獲得透明、流動性且均勻之摻合物。

最後將此異氰酸酯組合物與5.46 g 10%(w/w)丙醯胺(7.47毫當量)之Alcupol R1610溶液在室溫下混合，該丙醯胺之Alcupol R1610溶液在混合之前係保持在45℃下以避免結晶。在將摻合物混合幾分鐘之後，獲得實例6之透明、流動性且均勻的經改質之異氰酸酯組合物。

實例7：

在適當體積之容器中，在室溫下將95 g Suprasec 2020 (0.667當量)與先前根據與實例1相同之操作步驟製備的經2.5% (w/w)丙醯胺(1.71毫當量)改質之5 g Suprasec 2185混合。在攪拌幾分鐘之後，獲得透明、流動性且均勻之摻合物。

向此摻合物中添加5 g與實例6相同的其中溶解有氯化鋰之尿素化合物(保持在60℃下)，得到異氰酸酯組合物7。

實例8至18：製備本發明之醛組合物：

藉由將實例1至7之異氰酸酯組合物與不同醛以概述於表1中之量在室溫下混合幾分鐘來獲得醛組合物。在此表中亦給出抑制劑之毫當量(meq.)數及性質，以及醛/抑制劑之當量比。

表1

醛組合物	異氰酸酯組合物/量 (以g為單位)	醛類型/量 (以g為單位)	抑制劑類型/量 (以毫當量為單位)	比率(醛/ 抑制劑)
8	1 / 201.6	苯甲醛/ 8.5	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 2.18	36.8
9	1 / 201.6	苯甲醛/ 2.0	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 2.18	8.7
10	1 / 201.6	己醛/ 8.0	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 2.18	36.8
11	2 / 201.6	己醛/ 8.0	醯基脲/ 2.18	36.7
12	1 / 201.6	丁醛/ 5.8	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 2.18	36.8
13	1 / 201.6	丁醛/ 11.5	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 2.18	73.6
14	3 / 201.6	己醛/ 8.01	醯基脲/ 2.12	37.7
15	4 / 200.8	己醛/ 9.0	尿素甲醯胺/ 1.25	71.9
16	5 / 200.8	己醛/ 4.0	丙醯胺/ 1.03	38.9
17	6 / 101.8	己醛/ 8.0	丙醯胺/ 2.50	32.1
18	7 / 105.0	己醛/ 8.0	-(C=O)-NH-(C=O)衍生物/ 1.71	46.8

實例19至29：製備本發明之可固化組合物及聚異三聚氰酸酯材料

在將反應性混合物保持在攪拌下的同時，向先前製備的醛組合物8至14中逐漸添加15 g多元醇溶液，該多元醇溶液藉由將7.6 g Dabco K2097(23.23 mmol乙酸鉀)與242.4 g Alcupol R1610在室溫下混合來製得。在混合之後，獲得透明、均勻且相對流動性之可固化組合物19至25。

向209.75 g保持在於室溫下攪拌中之醛組合物15中用巴斯德滴管(Pasteur pipette)逐滴添加15 g的Dabco K2097 (0.93毫當量)於Alcupol R1610中之2% (w/w)溶液。在完全添加之後，在所得透明且均勻之可固化組合物26中僅注意到弱放熱。

向204.75 g保持在於室溫下攪拌中之醛組合物16中用巴斯德滴管逐滴添加15 g的Dabco K2097 (0.76毫當量)於Alcupol R1610中之1.67% (w/w)溶液。在完全添加之後，在所得透明且均勻之可固化組合物27中僅注意到弱放熱及一些黏度增加。

將109.8 g醛組合物17與13.8 g Alcupol R1610及2 g Araldite GY-240在室溫下混合。在攪拌一分鐘之後，獲得透明、流動性且均勻之可固化組合物28。

將113.0 g醛組合物18與10 g Alcupol R1610及2 g Araldite GY-240在室溫下混合。在攪拌一分鐘之後，獲得透明、流動性且均勻之可固化組合物29。

在表2中給出詳細組成及當量比率(催化劑/抑制劑)。

表2

可固化組合物	異氰酸酯組合物/量(以 g為單位)	多元醇公克數/催化劑 (mmol)	比率 (催化劑/抑制劑)
19	8 / 210.1	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
20	9 / 203.6	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
21	10 / 209.6	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
22	11 / 209.6	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
23	12 / 207.4	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
24	13 / 213.2	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.667
25	14 / 209.6	15 R1610 / 乙酸鉀(1.45)	0.658
26	15 / 209.8	15 R1610 / 乙酸鉀(0.93)	0.745
27	16 / 204.8	15 R1610 / 乙酸鉀(0.76)	0.745
28	17 / 109.8	13.8 R1610 / (LiCl/環氧 化合物) (0.002)	0.803
29	18 / 113.0	10 R1610 / (LiCl/環氧 化合物) (0.002)	1.169

表2之所有可固化組合物用來自TA instruments之Q2000差示掃描量熱計(DSC)在製備之後小於10分鐘內進行表徵。該等樣本經受自約室溫至230°C之5°C/分鐘加熱勻變。

可在圖1至4之所有熱分析圖上觀測到歸因於此等聚氨基甲酸酯/聚異三聚氰酸酯樹脂之固化的顯著放熱反應。

在實例26及27之特定情況(圖3)下，在約55°C處之第一較弱峰對應於相應可固化組合物之部分反應。此等組合物僅在較高溫度下，即100°C以上進一步固化。

此專利之可固化組合物的適用期大致藉由對在封閉玻璃瓶中保持在室溫下之100 g樣本進行視覺觀測(在時間間隔期間樹脂保持足以容易地加工之液體狀及流動性)來估計。

所有可固化組合物在室溫下具有至少2天之適用期，除了編號26在室溫下容易地流動大致5小時。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種可固化聚異氰酸酯組合物，其包含：
 - 至少一或多種聚異氰酸酯化合物，
 - 至少一或多種三聚催化劑化合物，
 - 至少一或多種醛化合物，其中該醛化合物係選自具有結構R-CHO之化合物，其中CHO為醛基且R為選自具有1-50個碳原子之烷基、烯基或芳基的烴基，及
 - 至少一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物，
 - 其中包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且其中該可固化聚異氰酸酯組合物中包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數與三聚催化劑之當量數的比高於0.75。
2. 如請求項1之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該醛化合物中之該烴基R為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及/或包含一或多個不飽和度及/或一或多個芳族環，及/或進一步包含選自氧、鹵素、氮之雜原子，及/或包含一或多個包含雜原子之官能基，該一或多個官能基選自烴基、鹵素、羧基、酯基、醚基、醛基及/或胺基及該等基團之組合。
3. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中以每一個醛當量計，包含甲醯胺基之化合物及/或包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數為0.0005-1。
4. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該包含具有結

構-CO-NH-CO-之基團的化合物為具有結構 R_1 -CO-NH-CO- R_2 之化合物，其中 R_1 及 R_2 各自彼此獨立地選自1)氫(-H)，2) $-NR_3R_4$ ，3)具有1-100個碳原子且可包含羥基、醚基、鹵素、羧基、氧、異氰酸酯基及/或胺基之烴基，其中 R_3 及 R_4 彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-20個碳原子且可包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，其中 R_1 及 R_2 可彼此連接，形成包括-CO-NH-CO-基團之環結構，且其中對應於該式 R_1 -CO-NH-CO- R_2 之該等化合物中的烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

5. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該包含具有結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為具有結構 R_1 -CO-NH-CO- R_2 之化合物，其中 R_1 及 R_2 與-CO-NH-CO-基團一起形成包括-CO-NH-CO-基團之4至12員環結構。
6. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該包含具有該結構-CO-NH-CO-之基團的化合物可為包含-CO-NH-CO-NH-基團之化合物，且可為包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物與包含反應性NCO基團之聚異氰酸酯化合物的反應產物，該化合物可對應於 R_6 -CO-NH-CO-NH- R_7 ，其中該包含甲醯胺基之化合物可對應於NH₂-CO- R_6 ，其中 R_6 為1)氫(-H)，2) $-NR_8R_9$ ，3)具有1-20個碳原子且可包含1-3個羥基及/或醚基、鹵素及/或胺基之烴基，4)苯基或5)甲苯基或6) $-R_{10}$ -CO-NH₂，其中 R_8 及 R_9 彼此獨立地選自氫、羥基、鹵素及烴基，該等烴基具有1-10個碳原子且可包含羥基、醚基、鹵素及/或胺基，且其中 R_{10} 為具有至多8個碳原子之二價烴基，及此等甲醯胺之混合物，且其中該包含反應性NCO基團之化合物對應於 R_7 -NCO，且其中 R_7 係選自氫及烴

基，該等烴基具有1-20個碳原子且可包含羥基、醚基、鹵素、羧基、異氰酸酯基及/或胺基，且其中該等烴基可為直鏈、分支鏈、飽和、不飽和、環狀及/或非環狀脂族、芳族或芳脂族烴基之組合，及該等化合物之混合物。

7. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該等聚異氰酸酯化合物係選自甲苯二異氰酸酯、亞甲基二苯基二異氰酸酯或包含亞甲基二苯基二異氰酸酯之聚異氰酸酯組合物、或該等聚異氰酸酯之混合物。
8. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該可固化聚異氰酸酯組合物進一步包含不具有異氰酸酯反應性基團之溶劑、及/或一元醇及/或多元醇溶劑、及/或一元醇/多元醇組合物，該一元醇/多元醇組合物選自平均分子量為32-6000且平均標稱官能性為1-8之聚酯及/或聚醚多元醇。
9. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該三聚催化劑化合物係選自一或多種有機鹽，該有機鹽選自鹼金屬、鹼土金屬及/或四級銨有機鹽。
10. 如請求項1或2之可固化聚異氰酸酯組合物，其中該三聚催化劑化合物係選自含有鹵化鋰及環氧樹脂之組合物，其限制條件為鹵化鋰之當量數與環氧化合物之當量數的比在1:2至1:80之範圍內。
11. 一種用於製造如請求項1至10中任一項之可固化聚異氰酸酯組合物的方法，該方法至少包含以下步驟：

組合及混合如前述請求項1至8中任一項所定義的一或多種醛化合物、一或多種聚異氰酸酯以及一或多種選自包含具有結構-CO-NH₂之甲醯胺基之化合物及/或選自包含具有結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的化合物，及隨後或至少同時

組合及混合一或多種三聚催化劑化合物，

其中，該可固化聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH-CO-基團之化合物的當量數小於或等於醛之當量數，且其中包含具有該結構-CO-NH₂-甲醯胺基之化合物及/或包含具有該結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數與三聚催化劑之當量數的比高於**0.75**。

12. 如請求項11之用於製造可固化聚異氰酸酯組合物的方法，其中包含具有該結構-CO-NH₂-甲醯胺基之化合物的初始當量數比催化劑化合物之當量數高至少**4**倍，且該可固化聚異氰酸酯組合物中該包含-CO-NH-CO-基團之化合物的最終濃度使得-CO-NH-CO-基團與異氰酸酯基之數目的比率為至多1。
13. 如請求項11之方法，其係用於製造可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料，該含聚異三聚氰酸酯之材料具有自由異氰酸酯基(NCO)，NCO值為5-30重量%，其中在使包含具有該結構-CO-NH₂-基團之化合物及/或包含具有該結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的異氰酸酯組合物與該三聚催化劑化合物反應的步驟之前或者之後以一定量添加該一或多種醛化合物，以使得該聚異氰酸酯組合物中具有-CO-NH₂基團之化合物的當量數目小於或等於醛之當量數，且其中包含具有該結構-CO-NH₂-基團之化合物及/或包含具有該結構-CO-NH-CO-之基團之化合物的當量數與三聚催化劑之當量數的比小於**4**且高於**0.75**。
14. 如請求項13之用於製造可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料的方法，其中該方法在冷卻該組合物之步驟之後進一步包含添加添加劑及/或待黏結之材料的步驟。
15. 一種可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料，其可藉由使用如請求項13至14中任一項之方法來獲得。

16. 一種用於使如請求項15之可進一步固化之含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法，該方法包含將包含一或多種醛化合物的該可進一步固化含聚異三聚氰酸酯之材料在至少90℃之高溫下加熱至少幾分鐘及至多2小時的步驟。
17. 如請求項16之用於使該可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法，其在於至少90℃之高溫下加熱該組合物的步驟之前可進一步包含向該可進一步固化含聚異三聚氰酸酯之材料中另外添加三聚催化劑的步驟。
18. 如請求項16或17之用於使該可進一步固化的含聚異三聚氰酸酯之材料進一步固化的方法，其在於至少90℃之高溫下加熱該組合物的步驟之前可進一步包含向該可進一步固化含聚異三聚氰酸酯之材料中添加及混合添加劑及/或待黏結之材料的步驟。
19. 一種含聚異三聚氰酸酯之材料，其可藉由如請求項16至18中任一項之方法來獲得。

圖式

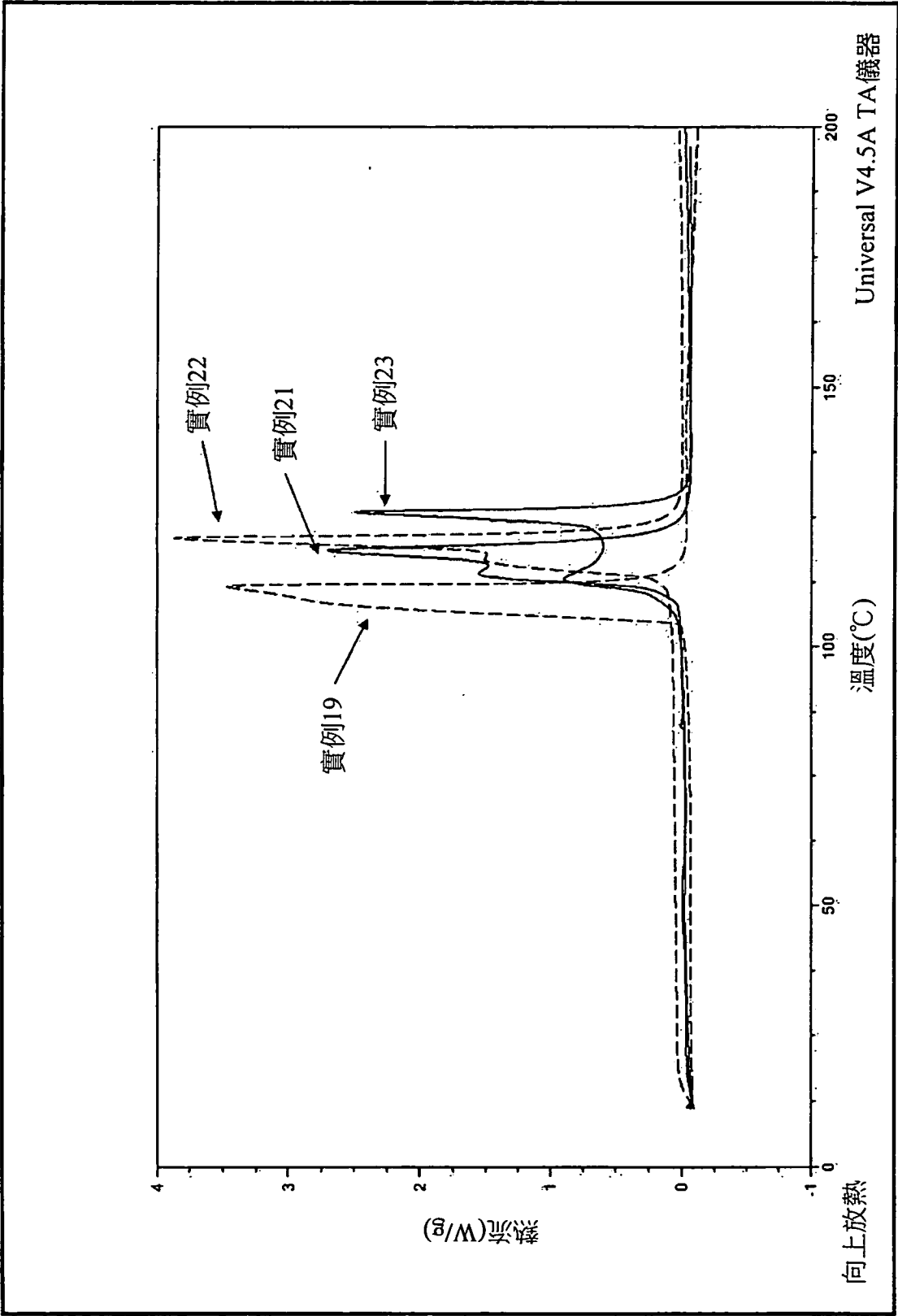


圖1

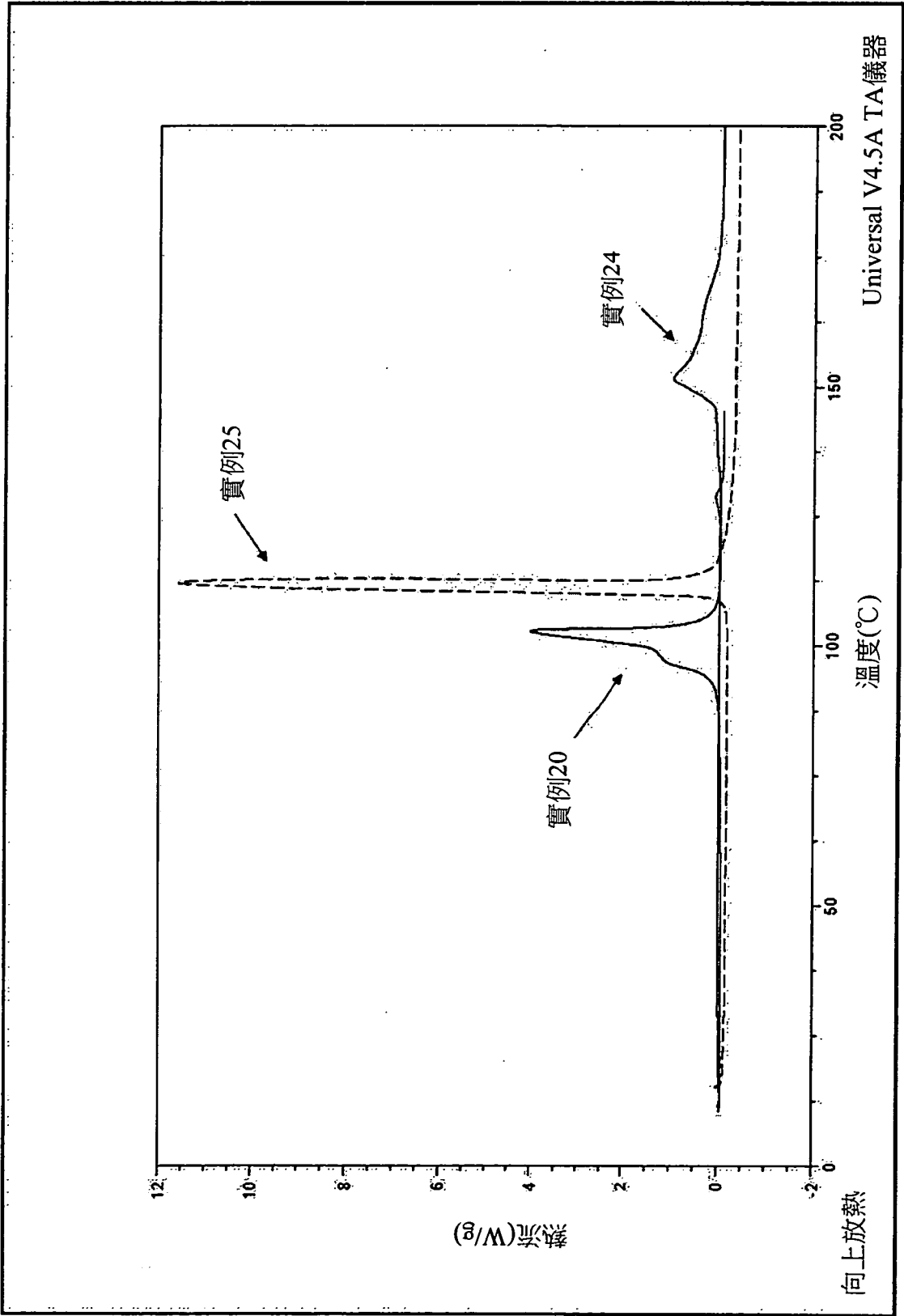


圖2

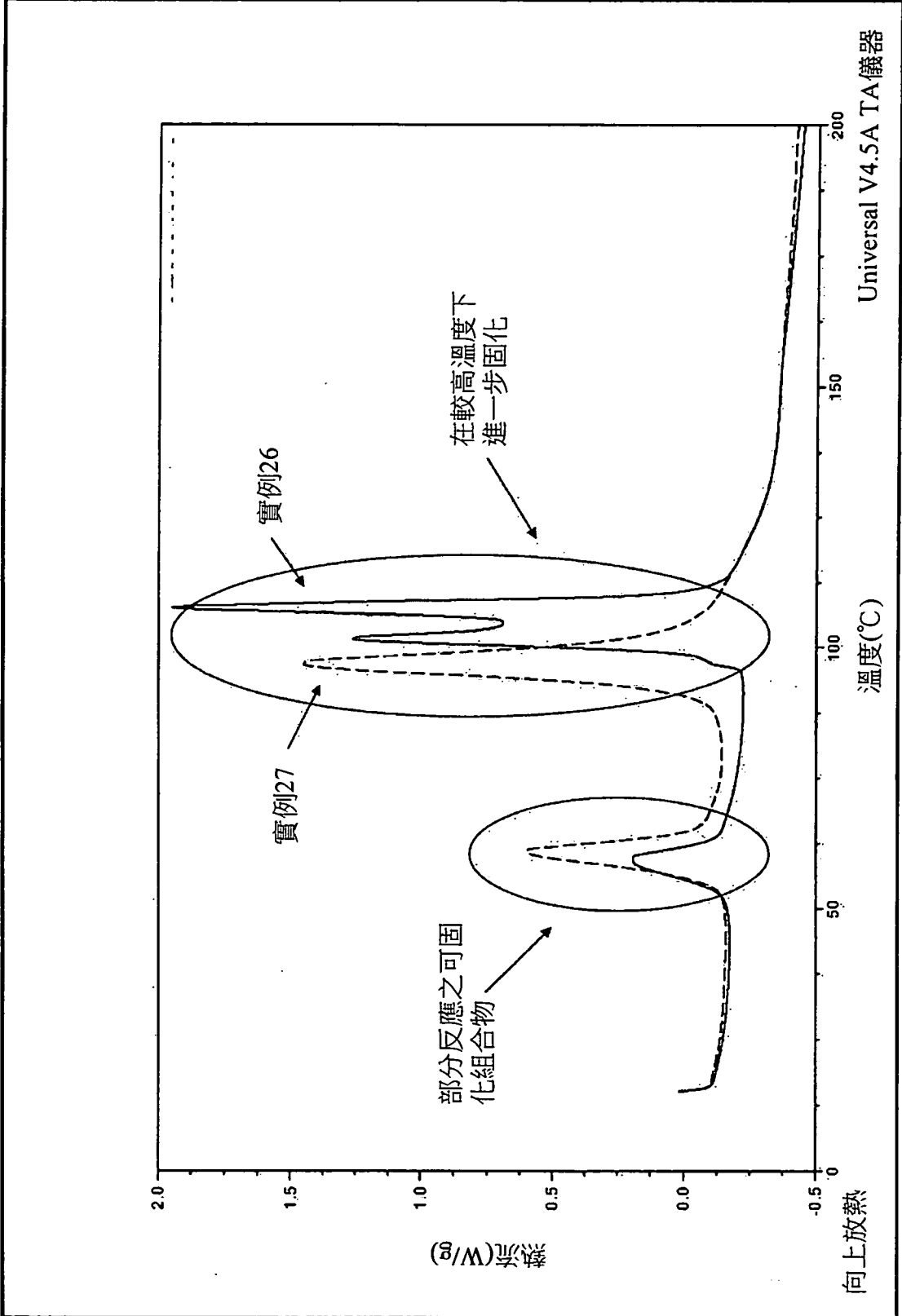


圖3

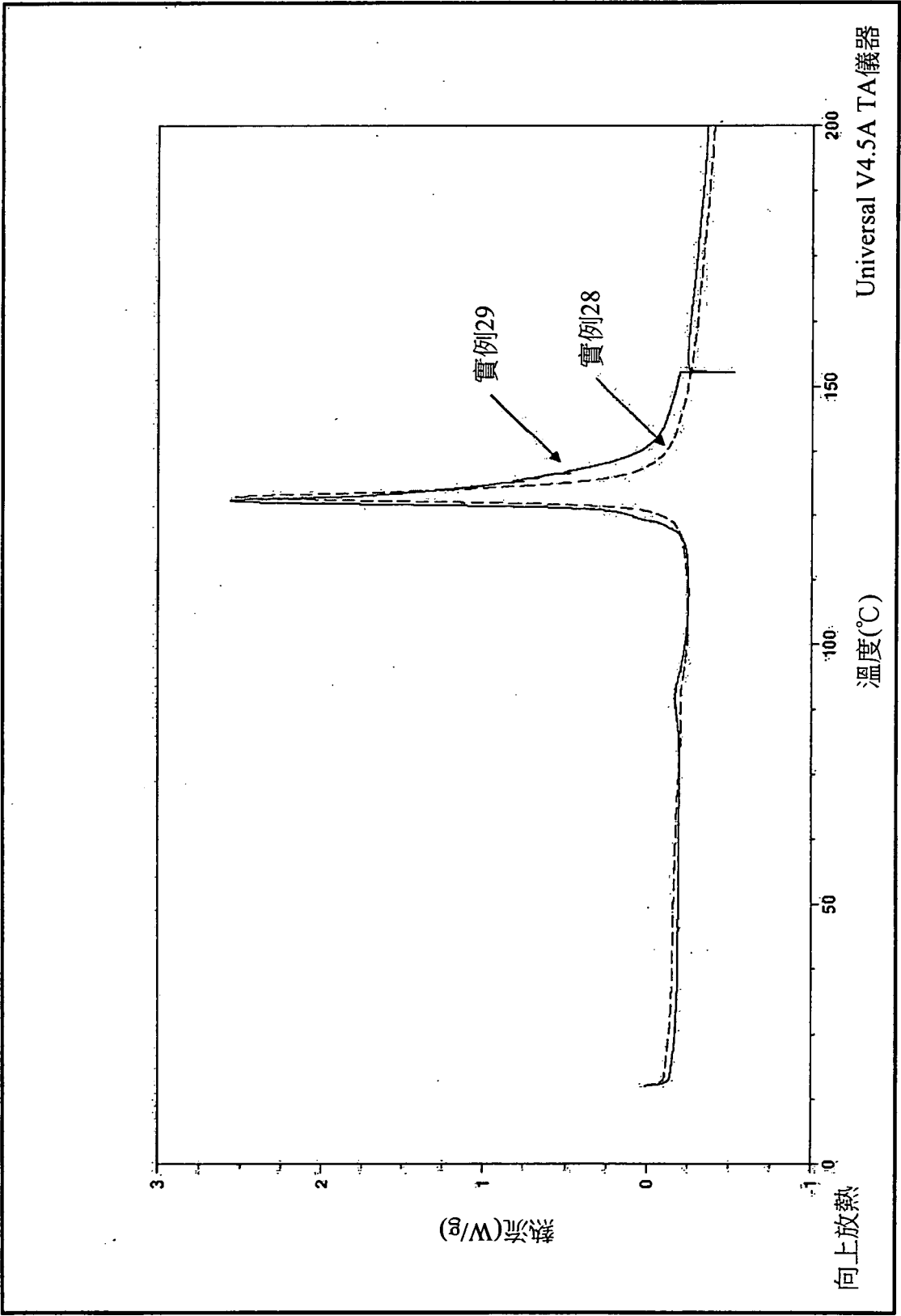


圖4