



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104662058 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201480002474.8

(22)申请日 2014.03.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104662058 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据

2013-062033 2013.03.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/057261 2014.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/156810 JA 2014.10.02

(73)专利权人 日油株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 片冈慎吾 杉原靖 市原有人

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 谢顺星 张晶

(51)Int.Cl.

C08G 18/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 1751097 A, 2006.03.22, 说明书第1页第2段, 第2页倒数第1段, 第3页第1段, 第4段, 第5段第1句, 第4页第3段第1句, 5页第4段, 第6段第1句, 第6页第2段, 权利要求1.

审查员 郑新艺

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

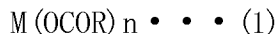
氨基固化性组合物

(57)摘要

本发明涉及一种氨基固化性组合物,其以规定的比例含有催化剂(a)、1分子中具有2个以上羟基的多元醇(b)、1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯(c),以及二氧化硅颗粒(d),其中,所述催化剂(a)为式(1)所表示的羧酸金属盐。 $M(OCOR)_n$... (1)式(1)中,M为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn或Pb,R为碳原子数1~20的饱和烃基、链式不饱和烃基、脂环式烃基、芳香族烃基中的任一种。n为与M的化合价相同的数。

1. 一种氨酯固化性组合物,其含有催化剂(a)、1分子中具有2个以上羟基的多元醇(b)、1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯(c),以及二氧化硅颗粒(d),

所述催化剂(a)为式(1)所表示的羧酸金属盐,



式(1)中,M为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn或Pb,R为碳原子数1~20的饱和烃基、链式不饱和烃基、脂环式烃基、芳香族烃基中的任一种,n为与M的化合价相同的数;

所述二氧化硅颗粒(d)为分散在有机溶剂中的二氧化硅溶胶,

相对于所述(b)~(d)成分的总重量,含有5~90重量%的所述多元醇(b),5~85重量%的所述二氧化硅颗粒(d),同时以多异氰酸酯(c)的异氰酸酯基和多元醇(b)的羟基的当量比(NCO/OH)为0.25~5.0的比例混合有所述多异氰酸酯(c),

所述催化剂(a)相对于所述二氧化硅颗粒(d)为0.1~2.0重量%。

2. 根据权利要求1所述的氨酯固化性组合物,其中,M为Li、Na、K、Rb或Cs。

氨基酯固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有催化剂、多元醇、多异氰酸酯及二氧化硅颗粒的氨基酯固化性组合物。

背景技术

[0002] 丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂和ABS树脂等通用塑料由于成形加工容易、轻量且耐冲击性优异,被用于各种领域中。然而,由这些树脂形成的成形品与玻璃等进行比较时,其表面的耐擦伤性,耐磨性等差,因指甲的抓痕,沙尘和小石子等的接触、冲击而产生伤痕或凹陷,易损害美观或功能。为了解决这个问题,通常进行将树脂成形体的表面用耐擦伤性优异的涂膜涂覆、保护的方法,提出了具有这种功能的各种固化性组合物。其中,利用了多元醇与多异氰酸酯的氨基酯化反应而得到的固化性组合物适用于不发生树脂成形体的热变形的低温下的热固化和短时间固化,提出了各种组合物。

[0003] 在氨基酯固化性组合物中,其中含有二氧化硅颗粒的涂膜由于其表面硬度高、耐擦伤性优异,因此提出了各种组合物(例如,日本特开2002-327146号公报、日本特表2009-539603号公报、日本特开2010-189477号公报、日本特开2012-21111号公报)。

[0004] 另一方面,作为羟基与异氰酸酯的氨基酯化反应中的催化剂,可列举出二月桂酸二丁基锡、辛酸锡和环烷酸铅等金属化合物或其盐(F.Hostettler,E.F.Cox,Ind.Eng.Chem., 52,609(1960)),四乙酰丙酮锆和二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等金属螯合物以及三乙烯二胺、三乙基胺和三正丁胺等有机胺(J.Burkus,J.Org.Chem., 26,779(1961))或其盐(日本特开昭60-240415号公报)等。这些中,特别是二月桂酸二丁基锡等二烷基锡化合物,其催化活性性能高,通常被广泛使用。

[0005] 然而,具有与硅胶相同化学结构的二氧化硅颗粒这样的酸性物质,已知其在羟基与异氰酸酯基的氨基酯化反应或异氰酸酯基之间的异氰脲酸酯化反应中作为催化剂失活剂(日本特开平08-027123号公报),对于含有其的氨基酯固化性组合物而言,难以充分进行固化反应。

发明内容

[0006] 发明目的

[0007] 像这样,即使使用日本特开2002-327146号公报、日本特表2009-539603号公报、日本特开2010-189477号公报、日本特开2012-21111号公报中记载的代表性的氨基酯固化用的催化剂即二月桂酸二丁基锡等二烷基锡化合物,对于含有二氧化硅颗粒的氨基酯固化性组合物而言,在通用的塑料成形体不产生热变形的温度(例如,丙烯酸树脂的热变形温度约为80℃,聚碳酸酯树脂的热变形温度约为130℃,ABS树脂的热变形温度约为100℃)以下,在数十分钟左右的短时间的固化条件下,存在不能充分进行固化反应的问题。另外,将有机胺化合物用作催化剂的情况下,吸附于作为酸性物质的二氧化硅颗粒上,使它们凝集,因此现实中难以使用该固化性组合物。

[0008] 因此,本发明是为了解决上述问题的发明,其目的在于提供一种固化性组合物,其为含有二氧化硅颗粒的氨酯固化性组合物,其含有如下催化剂:即使在通用塑料成形体的热变形温度以下的低温的固化条件下,也能够充分地进行固化反应。

[0009] 技术方案

[0010] 根据本发明的一个特征,提供一种氨酯固化性组合物,其含有催化剂(a)、1分子中具有2个以上羟基的多元醇(b)、1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯(c),以及二氧化硅颗粒(d),

[0011] 所述催化剂(a)为式(1)所表示的羧酸金属盐,

[0012] $M(OCOR)_n \cdots (1)$

[0013] 式(1)中,M为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn或Pb,R为碳原子数1~20的饱和烃基、链式不饱和烃基、脂环式烃基、芳香族烃基中的任一种。n为与M的化合价相同的数。

[0014] 相对于所述(b)~(d)成分的总重量,含有5~90重量%的所述多元醇(b)、5~85重量%的所述二氧化硅颗粒(d),同时以多异氰酸酯(c)的异氰酸酯基和多元醇(b)的羟基的当量比(NCO/OH)为0.25~5.0的比例混合有所述多异氰酸酯(c),

[0015] 所述催化剂(a)相对于二氧化硅颗粒(d)为0.1~2.0重量%。M进一步优选为Li、Na、K、Rb或Cs。

[0016] 根据本发明的氨酯固化性组合物,即使在通用塑料成形体的热变形温度以下、数十分钟左右的短时间的固化条件下,也能够充分地进行固化反应。另外,在M为碱金属即Li、Na、K、Rb或Cs的情况下,能够提供对环境的安全性及固化性组合物的可使用时间(所谓的有效期(pot life))优异的氨酯固化性组合物。

具体实施方式

[0017] 本发明的氨酯固化性组合物为含有催化剂(a)、多元醇(b)、多异氰酸酯(c)及二氧化硅颗粒(d)的组合物。

[0018] (a) 催化剂

[0019] 本发明中使用的催化剂是用于促进羟基与异氰酸酯基的氨酯化反应的成分,在含有二氧化硅颗粒的氨酯固化性组合物的固化中,与其它的氨酯化催化剂相比,具有能够在低温且短时间内进行反应的功能,并且还促进异氰酸酯之间的反应。本发明中使用的催化剂为下述式(1)所表示的羧酸金属盐。

[0020] $M(OCOR)_n \cdots (1)$

[0021] (式(1)中,M为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn或Pb,R为碳原子数1~20的饱和烃基、链式不饱和烃基、脂环式烃基、芳香族烃基中的任一种。n为与M的化合价相同的数。)

[0022] 上述羧酸金属盐为具有饱和烃基、链式不饱和烃基、脂环式烃基、芳香族烃基中的任一种的羧酸与选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn和Pb的金属所形成的羧酸金属盐。

[0023] 作为饱和烃基,可列举出甲基、乙基等直链式饱和烃基或异丙基、异丁基等支链式饱和烃基。作为链式不饱和烃基,可列举出从上述饱和烃基的任意的碳原子中除去1个氢原

子而成的烯基。作为脂环式烃基,可列举出环己基等环烷基。作为芳香族烃基,可列举出苯基、苄基等芳基。

[0024] 从对氨基酯固化性组合物的溶解性、催化剂的效率性的观点来看,所述烃基优选甲基、庚基、十一烷基等碳原子数1~11的直链式饱和烃基,或具有碳原子数为2~17的烯基的链式不饱和烃基。

[0025] 另一方面,从对固化性组合物的溶解性、催化剂的效率性的观点来看,金属优选Li、Na、K、Rb、Cs的碱金属,Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Pb的过渡金属,进而从对环境的安全性及固化性组合物的可使用时间(所谓有效期)的观点来看,特别优选Li、Na、K、Rb、Cs的碱金属。

[0026] 从对固化性组合物的溶解性、催化剂的效率性、对环境的安全性、固化性组合物的有效期的观点来看,所述羧酸金属盐优选醋酸钠、醋酸钾、辛酸钾、油酸钾、醋酸铷、醋酸铯、月桂酸钾等直链饱和脂肪酸碱金属盐,或油酸钠、油酸钾等链式不饱和脂肪酸碱金属盐。

[0027] 本发明中使用的催化剂的配合量相对于以下说明的二氧化硅颗粒(d)的配合量为0.1~2.0重量%,优选为0.2~1.7重量%的范围。若相对于二氧化硅颗粒不足0.1重量%,则可能难以充分进行固化反应。另一方面,若相对于二氧化硅颗粒超过2.0重量%,则可使用时间变得过短,操作性和储藏稳定性变差,另外,有可能给固化后的组合物的性能带来影响。

[0028] (b) 多元醇

[0029] 作为本发明中使用的多元醇,可以使用公知的物质,为1分子中具有2个以上羟基的羟基化合物。作为多元醇,可列举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己基二甲醇、甲基丙二醇、新戊二醇、丁基乙基丙二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、聚己内酯三醇、二(三羟甲基丙烷)(ditrimethylolpropane)、季戊四醇、聚己内酯四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇等低分子多元醇;通过使乙二醇、丙二醇等亚烷基多元醇与环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷反应而得到的聚醚多元醇;通过使马来酸、邻苯二甲酸等聚羧酸与乙二醇、丙二醇等亚烷基多元醇反应而得到的聚酯多元醇;通过使碳酸乙烯酯、三亚甲基碳酸酯等亚烷基碳酸酯与乙二醇、1,3-丙二醇等亚烷基多元醇反应而得到的聚碳酸酯二醇;2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的丙烯酸系单体的均聚物,或与丙烯酸、苯乙烯等自由基聚合性不饱和单体的共聚物。这些可以单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0030] 本发明中的所述多元醇(b)的配合量相对于所述(b)~(d)成分的总重量为5~90重量%,优选为7~85重量%,进一步优选为10~75重量%的范围。只要为这样的配合量,例如,可以使将固化性组合物固化而得到的固化物显现挠性、硬度。另外,若多元醇的配合量不足5重量%,则固化物中的树脂成分不足,因此有可能不能充分显现固化物的挠性。另一方面,若多元醇的配合量超过90重量%,则固化物中的树脂成分变多,因此有可能无法充分显现硬度。

[0031] (c) 多异氰酸酯

[0032] 作为本发明中使用的多异氰酸酯,可以使用公知的物质,为2官能以上的异氰酸酯。作为2官能的异氰酸酯,可列举出六亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲基)环己烷、4,4'-二环己基二异氰酸酯等。它们的改性体,例如,将上述二异氰酸酯作为起始原料合成的物质,可列举出双缩脲体、三羟甲基丙烷

加合物、异氰脲酸酯体、脲基甲酸酯体等。另外,还可以使用它们的嵌段型异氰酸酯。它们可以分别单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0033] 本发明中,以多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比(NCO/OH)达到0.25~5.0的比例的方式配合使用所述多异氰酸酯。优选为0.5~3.0,优选为0.8~2.0的范围。只要为这样的配合量,则固化物的交联密度高,例如,可赋予固化物以耐久性。另外,若多异氰酸酯的配合量不足0.25,则多元醇的部分羟基由于未反应而残留,有可能使固化物的耐水性、耐候性等耐久性变差。另一方面,若多异氰酸酯的配合量超过5.0,则多异氰酸酯的异氰酸酯基由于未反应而残留,此时,有可能使耐水性、耐候性等耐久性变差。需要说明的是,本说明书中,多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比(NCO/OH)是指固化性组合物中所含的多异氰酸酯的NCO基的总数与多元醇的OH基的总数的比率。

[0034] (d) 二氧化硅颗粒

[0035] 作为本发明中使用的二氧化硅颗粒,其1次粒径具有1~500nm。二氧化硅为煅制二氧化硅(fumed silica)、胶质二氧化硅或非晶质二氧化硅。作为市售的二氧化硅颗粒,可列举出Degussa公司制的Aerosil R-972,Aerosil R-200等。作为分散在有机溶剂中的二氧化硅颗粒(二氧化硅溶胶)的市售品,可列举出日产化学公司制的甲醇分散二氧化硅溶胶(商品名:MA-ST)、异丙醇分散二氧化硅溶胶(商品名:IPA-ST)、正丁醇分散二氧化硅溶胶(商品名:NBA-ST)、乙二醇分散二氧化硅溶胶(商品名:EG-ST)、二甲苯/丁醇分散二氧化硅溶胶(商品名:XBA-ST)、乙基溶纤剂分散二氧化硅溶胶(商品名:ETC-ST)、丁基溶纤剂分散二氧化硅溶胶(商品名:BTC-ST)、二甲基甲酰胺分散二氧化硅溶胶(商品名:DBF-ST)、二甲基乙酰胺分散二氧化硅溶胶(商品名:DMAC-ST)、甲乙酮分散二氧化硅溶胶(商品名:MEK-ST)、甲基异丁酮分散二氧化硅溶胶(商品名:MIBK-ST)、醋酸乙酯分散二氧化硅溶胶(商品名:EAC-ST)等。它们可以分别单独使用,也可以将2种以上混合使用。

[0036] 本发明中的所述二氧化硅颗粒(d)的配合量相对于前述(b)~(d)成分的总重量为5~85重量%,优选为10~80重量%的范围。只要为这样的配合量,例如,就可以通过其添加效果赋予固化物以硬度的提高。另外,若二氧化硅颗粒的配合量不足5重量%,则有可能无法赋予固化物以硬度。另一方面,若二氧化硅颗粒的配合量超过85重量%,则固化物中的二氧化硅颗粒的比例变多,因此有可能导致固化物的挠性的降低。

[0037] 本发明中,为了调整固化性组合物的固体成分,可以将该组合物用稀释溶剂稀释。作为稀释溶剂,可以使用醇系、羧酸酯系、酮系、酰胺系、醚系、脂肪族和芳香族烃系的有机溶剂。例如,作为醇系溶剂,可列举出甲醇、异丙醇、正丁醇、二丙酮醇、2-甲氧基乙醇(甲基溶纤剂)、2-乙氧基乙醇(乙基溶纤剂)、2-丁氧基乙醇(丁基溶纤剂)、叔戊醇等;作为羧酸酯系溶剂,可列举出醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、甲酸丁酯等;作为酮系溶剂,可列举出甲乙酮、甲基异丁酮、丙酮、环己酮等;作为酰胺系溶剂,可列举出二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等;作为醚系溶剂,可列举出二乙醚、甲氧基甲苯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,4-二恶烷、四氢呋喃等;作为脂肪族和芳香族烃系溶剂,可列举出己烷、戊烷二甲苯、甲苯、苯等。这些有机溶剂可以分别单独使用,或者组合2种或2种以上使用。

[0038] 本发明的组合物的固化通过加热处理来进行。作为加热处理温度,根据催化剂的种类及量、溶剂的种类及量等而异,但通常为40℃以上200℃以下,优选为60℃以上150℃以

下,进一步优选为75℃以上130℃以下。另外,基材为丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂等通用塑料的情况下,通常在其热变形温度以下进行加热处理。例如,通常,丙烯酸树脂时为80℃以下,聚碳酸酯树脂时为130℃以下。

[0039] 本发明的固化性组合物可以通过将所述催化剂(a)、多元醇(b)、多异氰酸酯(c)和二氧化硅颗粒(d)在有机溶剂中均匀混合而制备。另外,根据需要在不阻碍本发明的作用效果的范围内还可以适当使用常用量的化学领域等中常用的其它各种添加剂,例如紫外线吸收剂、抗氧化剂、消泡剂、流平剂、流变调节剂、粘度调节剂、消光剂、光稳定剂、染料、颜料等。

[0040] 本发明的固化性组合物可用于粘接剂、模具剂、防振材料、减振材料、防音材料、发泡材料、涂料、喷涂材料等。

[0041] 实施例

[0042] 以下,利用实施例和比较例具体地说明本发明,但本发明不受这些的限定。

[0043] (合成例1)

[0044] 向3口茄型烧瓶中安装冷却管和搅拌机,加入44.4g二丙酮醇(DAA),边在氮气气氛下搅拌,边升温至85℃。花费2小时向其中滴加13.3g DAA、8.0g(61.5mmol)甲基丙烯酸2-羟乙酯、16.6g(165.8mmol)甲基丙烯酸甲酯,以及0.18g聚合引发剂(日油公司制Perhexyl PV,固体成分70%)的混合物,进而继续反应2小时。之后,冷却至室温,得到丙烯酸共聚物(固体成分30%、数均分子量60,700、重均分子量122,300、理论羟基值140mg·KOH/g)。

[0045] 各实施例和比较例中使用的各成分如下所示。

[0046] <(a) 催化剂>

[0047] 表2中所述的各种催化剂

[0048] <(b) 多元醇>

[0049] b-1:合成例1的丙烯酸共聚物(固体成分30%、理论羟基值140mg·KOH/g)

[0050] b-2:聚碳酸酯二醇(固体成分100%、羟基值56mg·KOH/g、数均分子量2,000、旭化成公司制デュラノールG3452)

[0051] <(c) 多异氰酸酯>

[0052] c-1:六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(固体成分100%、NCO基含有率23.0%、旭化成公司制デュラネートTPA100)

[0053] c-2:六亚甲基二异氰酸酯的双缩脲体(固体成分100%、NCO基含有率23.5%、旭化成公司制デュラネート24A100)

[0054] <(d) 二氧化硅颗粒>

[0055] d-1:甲基异丁酮分散二氧化硅溶胶(固体成分30%、平均粒径10~20nm、日产化学公司制MIBK-ST)

[0056] d-2:醋酸乙酯分散二氧化硅溶胶(固体成分30%、平均粒径10~20nm、日产化学公司制EAC-ST)

[0057] <稀释溶剂>

[0058] 甲基异丁酮/二丙酮醇=1/1(重量比)

[0059] (实施例1~28、比较例1~21的配合)

[0060] 将上述(a)、(b)、(d)成分和稀释溶剂按照表1所示的比例配制,充分搅拌,按照下

述的方法目视评价催化剂的溶解性。之后,按表1所示的比例添加上述(c)成分,充分搅拌后,依照下述方法评价异氰酸酯基的消耗率和催化性能。各试验的结果记载于表2中。

[0061] (催化剂的溶解性)

[0062] 使用添加(c)成分前的组合物,通过目视对于各固化性组合物中的催化剂的溶解性如下进行评价。

[0063] A:全部溶解,B:部分不溶,C:凝胶化

[0064] (异氰酸酯基消耗率及催化性能)

[0065] 将各固化性组合物在硅晶圆(2cm×2cm,silicon technology株式会社制)上涂布数滴,通过透射法测定规定条件(A:115℃×20分钟,B:150℃×20分钟)下加热处理前后的红外吸收光谱。需要说明的是,在加热前,以尽可能不受到溶剂的C-H伸缩峰强度的影响的方式,

[0066] 吹扫氮气使溶剂挥发,得到干燥涂膜后,通过红外吸收光谱进行测定。由存在于2270cm⁻¹的N=C=O不对称伸缩峰强度和存在于2952cm⁻¹的C-H伸缩峰强度,基于下式(2)求得异氰酸酯(NCO)基消耗率。另外,基于所得到的NCO基消耗率,按照以下评价各催化性能。

[0067] 【数1】

[0068]

$$\text{NCO基消耗率(\%)} = 100 - \frac{\text{固化后的NCO/CH峰强度比}}{\text{固化前的NCO/CH峰强度比}} \times 100 \quad \dots \text{式(2)}$$

[0069] 催化性能的评价A:在A条件下NCO消耗率为80%以上,○B:在A条件为55%以上且不足80%,C:其余

[0070] (有效期)

[0071] 将各固化组合物在30℃下放置,目视观察规定时间后的状态,如下评价固化组合物的有效期。

[0072] 有效期的评价A:8小时以上未凝胶化,B:在3小时以上且不足8小时内凝胶化,C:在不足3小时内凝胶化

[0073] 表1

[0074]

配制成分			实施例								比较例		
			1~20	21	22	23	24	25	26	27	28	1,2	3~21
(b)多元醇 (g)	b-1	固体成分	28.6					35.9	12.2	28.6	28.6	28.6	28.6
		溶剂	62.2					63.8	28.5	62.2	62.5	62.2	62.2
(c)多异氰酸酯 (g)	b-2	固体成分		75.0	58.3	33.3	16.7						
		溶剂											
(c)多异氰酸酯 (g)	c-1	固体成分	13.4	15.0	11.7	6.7	3.3	4.1	27.8	13.4		13.4	13.4
		溶剂									13.2		
(d)二氧化硅 颗粒(g)	d-1	固体成分	80.0	10.0	30.0	50.0	80.0	80.0	80.0		80.0	80.0	80.0
		溶剂	140.0	23.3	70.0	140.0	188.7	140.0	140.0		140.0	140.0	140.0
	d-2	固体成分									80.0		
		溶剂									140.0		
(b)+(c)+(d)的固体成分总量(g)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
稀释溶剂(g)			31.2	210.0	163.3	93.3	46.7	9.5	64.9	31.2	30.7	31.2	31.2
小计(g)			333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3
(1)多元醇(b)的OH (mmol)			66.5	74.8	58.2	33.3	16.6	89.6	30.4	66.5	67.0	66.5	66.5
(2)多异氰酸酯(c)的NCO (mmol)			73.1	82.3	64.0	36.6	18.3	22.4	152.2	73.1	73.7	73.1	73.1
(2)/(1)			1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.3	5.0	1.1	1.1	1.1	1.1
(a)催化剂(g)		固体成分	0.33	0.17	0.18	0.33	0.47	0.33	0.33	0.13	0.98	0.00	0.33
(a)的固体成分/(d)的固体成分(重量%)			0.58	1.85	0.58	0.56	0.58	0.55	0.56	0.22	1.65	0.00	0.56
(a)~(d)+稀释溶剂的总量(g)			333.7	333.8	333.5	333.7	333.8	333.7	333.7	333.5	334.3	333.3	333.7

[0075] 表2

[0076]

	催化剂种类	组成式	催化剂的溶解性	加热条件	NCO基消耗率	催化性能	有效期
实施例1	苯甲酸锂	C ₆ H ₅ COOLi	A	A	91.7%	A	A
实施例2	醋酸钠	CH ₃ COONa	A	A	99.7%	A	A
实施例3	辛酸钠	C ₇ H ₁₅ COONa	A	A	98.2%	A	A
实施例4	月桂酸钠	C ₁₁ H ₂₃ COONa	A	A	98.1%	A	A
实施例5	油酸钾	C ₁₇ H ₃₃ COOK	A	A	83.7%	A	A
实施例6	醋酸铯	CH ₃ COOCs	A	A	98.8%	A	A
实施例7	醋酸铊	CH ₃ COOTl	A	A	84.7%	A	A
实施例8	醋酸铈·四水合物	M ₂ (CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	A	A	71.4%	B	A
实施例9	辛酸钙	Ca(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	A	58.0%	B	A
实施例10	辛酸钙	Ca(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	B	67.0%	B	A
实施例11	辛酸铊	Sr(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	A	61.8%	B	A
实施例12	辛酸铊	Sr(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	B	87.7%	B	A
实施例13	油酸钡	Ba(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	A	A	75.4%	B	A
实施例14	辛酸铈(II)	Mn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	A	A	88.8%	A	C
实施例15	月桂酸铁(III)	Fe(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₃	A	A	89.2%	A	B
实施例16	油酸钴(II)	Co(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	A	A	97.7%	A	C
实施例17	油酸镍(II)	Ni(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	A	A	90.3%	A	C
实施例18	月桂酸铜(II)	Cu(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂	A	A	98.8%	A	C
实施例19	油酸镉(II)	Zn(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	A	A	88.8%	A	C
实施例20	油酸铅(II)	Pb(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	A	A	98.0%	A	C
实施例21	醋酸钠	CH ₃ COONa	A	A	90.1%	A	A
实施例22			A	A	99.1%	A	A
实施例23			A	A	95.2%	A	A
实施例24			A	A	93.2%	A	A
实施例25			A	A	99.7%	A	A
实施例26			A	A	98.3%	A	A
实施例27			A	A	98.3%	A	A
实施例28			A	A	99.7%	A	A
比较例1	无	—	—	A	8.8%	—	A
比较例2	无	—	—	B	12.8%	—	A
比较例3	月桂酸铝(III)	Al(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₃	B	A	14.2%	C	A
比较例4	月桂酸铝(III)	Al(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₃	B	B	52.8%	C	A
比较例5	油酸铝(III)	Al(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃	B	A	25.0%	C	A
比较例6	油酸铝(III)	Al(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃	B	B	42.8%	C	A
比较例7	辛酸钪(III)	Y(C ₇ H ₁₅ COO) ₃	A	A	43.7%	C	A
比较例8	辛酸钪(III)	Y(C ₇ H ₁₅ COO) ₃	A	B	75.9%	C	A
比较例9	辛酸锆(IV)	Zr(C ₇ H ₁₅ COO) ₄	A	A	27.1%	C	A
比较例10	辛酸锆(IV)	Zr(C ₇ H ₁₅ COO) ₄	A	B	58.8%	C	A
比较例11	月桂酸氧化锆(IV)	Zr(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂ O	B	A	17.7%	C	A
比较例12	月桂酸氧化锆(IV)	Zr(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂ O	B	B	57.1%	C	A
比较例13	辛酸锡(II)	Sn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	A	27.4%	C	C
比较例14	辛酸锡(II)	Sn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	B	B	77.4%	C	C
比较例15	月桂酸锡(IV)	Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₄	A	A	28.8%	C	A
比较例16	月桂酸锡(IV)	Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₄	A	B	73.5%	C	A
比较例17	二月桂酸二丁基锡(IV)	(C ₄ H ₉) ₂ Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂	A	A	42.8%	C	A
比较例18	二月桂酸二丁基锡(IV)	(C ₄ H ₉) ₂ Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂	A	B	77.8%	C	A
比较例19	二月桂酸二甲基锡(IV)	(CH ₃) ₂ Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂	A	A	44.8%	C	A
比较例20	二月桂酸二甲基锡(IV)	(CH ₃) ₂ Sn(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂	A	B	78.8%	C	A
比较例21	1,4-氮杂双环[2.2.2]辛烷	N1(CC2)CCN2CC1	C	—	—	—	—

[0077] 由表2的结果可知,根据各实施例的氨酯固化性组合物,即使在通用塑料成形体的热变形温度以下的低温、数十分钟左右的短时间的固化条件下,也能够以高消耗率使异氰酸酯基反应。另外,催化剂中含有碱金属和碱土金属的氨酯固化性组合物与催化剂中含有过渡金属的氨酯固化性组合物相比,有效期更长。另一方面,在各比较例的氨酯固化性组合物的情况下,在低温短时间的条件下,异氰酸酯基的消耗率低,无法充分进行固化反应。