



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02810862.0

[43] 公开日 2004年8月25日

[11] 公开号 CN 1524097A

[22] 申请日 2002.5.28 [21] 申请号 02810862.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.29 [33] GB [31] 0112901.4

[86] 国际申请 PCT/GB2002/002246 2002.5.28

[87] 国际公布 WO2002/096968 英 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[71] 申请人 约翰森·马瑟公开有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 B·F·施腾格尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 有机金属组合物

[57] 摘要

一种适合于异氰酸酯化合物或其预聚物与醇反应，形成聚氨酯用催化剂的组合物，它包括下述物质的混合物：(a)选自下述的有机金属化合物：(i)式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，和 OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的) C_{1-30} 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或(ii)钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和(b)选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。也公开了含所要求保护的催化剂组合物的异氰酸酯组合物。

1. 一种催化剂组合物，它适合于催化异氰酸酯化合物或其预聚物与醇、多元醇或其预聚物的反应，形成聚氨酯，它包括下述物质的混合物：

(a)选自下述的有机金属化合物：

(i)式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，和 OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的) C_{1-30} 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或

(ii)钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和

(b)选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中金属是钛或锆。

3. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物，其中所述配位化合物是酮。

4. 前述任何一项权利要求的催化剂组合物，其中有机金属化合物与配位化合物的摩尔比范围为 1:0.5 - 1:10。

5. 权利要求 4 的催化剂组合物，其中若金属是钛，则摩尔比范围为 1:0.5 - 1:4，和若金属是铪或锆，则摩尔比范围为 1:4 - 1:10。

6. 一种制造聚氨酯材料的可固化组合物，所述组合物包括：

A. 多元醇组分和

B. 多异氰酸酯组分和

C. 含下述物质的混合物的催化剂组合物：

(a)选自下述的有机金属化合物：

(i)式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，和 OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的) C_{1-30} 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或

(ii)钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和

(b)选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

7. 权利要求 6 的组合物, 其中将催化剂加入到多元醇组分或异氰酸酯组分中。

8. 一种制造聚氨酯组合物的方法, 该方法包括下述步骤: 一起混合多元醇组分和多异氰酸酯组分以及催化剂组合物, 所述催化剂组合物包括下述物质的混合物:

(a)选自下述的有机金属化合物:

(i)式 $M(OR)_4$ 的化合物, 其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物, 和 OR 是醇 ROH 的残基, 其中 R 包括(任选地取代的) C_{1-30} 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物, 或

(ii)钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物; 和

(b)选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

9. 权利要求 8 的方法, 其中在一起混合多元醇和多异氰酸酯组分之前, 将催化剂组合物与多元醇或多异氰酸酯组分之一一起混合。

10. 权利要求 8 的方法, 其中将催化剂组合物加入到多元醇和多异氰酸酯组分的混合物中。

11. 权利要求 8-10 之一的方法, 进一步包括加热多元醇组分与多异氰酸酯组分的混合物的步骤。

12. 一种多元醇组合物, 它含有权利要求 1-5 之一的催化剂组合物。

13. 一种多异氰酸酯组合物, 它含有权利要求 1-5 之一的催化剂组合物。

有机金属组合物

本发明涉及有机金属组合物，它用于催化多异氰酸酯和与多异氰酸酯反应的组分如多元醇之间的反应，形成聚氨酯或类似组分。

在必须有效固化聚氨酯组合物的许多应用中，例如在聚氨酯涂料、粘合剂、模制、密封剂、硬质或软质泡沫体的制造、弹性体中，或在片材或模塑物体如压板、刨花板、纤维板和胶合板的制造中，当有机多异氰酸酯用作木质纤维素材料用粘合剂时，使用异氰酸酯和多异氰酸酯与多元醇或其它带羟基的组分之间的反应。

聚氨酯的制造用催化剂常规地基于锡化合物如二月桂酸二丁基锡或汞组分如新癸酸苯基汞。最近，已使用基于钛或镍之类金属的化合物。

在 PCT 申请 WO97/17388 中公开了一种多异氰酸酯组合物，它包括第 IVB 族金属化合物，优选钛的螯合物，该金属化合物任选地与相容成分和/或常规的脱离剂(release agent)结合。尽管这些组合物作为木质纤维素材料用粘合剂作用良好且提供良好的剥离性能，但还希望开发更经济的组合物，该组合物在使用之前，在储存中提供改进的稳定性，以及当施加到木质纤维素材料上时，提供良好的固化性能和优良的粘接强度。

US-A-5846897 公开了具有二酮或乙酰乙酸烷酯的锆化合物，它催化异氰酸酯-醇反应，它具有下述化学结构： $\text{Me}(\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_4)$ ，其中 Me 是锆(Zr)或铪(Hf)，且 $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ 与 X_4 相同或相异，且选自具有下述结构： $\text{R}_1\text{COCH}_2\text{COR}_2$ 和 $\text{R}_1\text{OCOCH}_2\text{COR}_2$ 的二酮和乙酰乙酸烷酯，其中各 R_1 和 R_2 是支链或直链 C1 - C20 烃且至少一个 $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ 与 X_4 是具有结构(II)的二酮，其中 $\text{R}_1 + \text{R}_2$ 的总碳数为至少 4。

国际专利申请 WO00/02855 公开了可用于固化异氰酸酯和多异氰酸酯组合物的某些第 IVB 族金属，当用于粘结木质纤维素材料时，这

些组合物在长期储存中非常稳定和经济。所公开的化合物是钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物，其中 Ti 或 Hf 对乙酰乙酸酯的摩尔比范围是 1:2.5 - 1:1.0 或 Zr 对乙酰乙酸酯的摩尔比范围是 1:4.5 - 1:10，所述乙酰乙酸酯是含 1 - 6 个碳原子的醇的酯。

希望能控制异氰酸酯的反应，以便改进所得聚氨酯的性能。也可能希望延迟反应，以便可在精确的时间处，例如在固化反应开始之前，能彻底混合异氰酸酯组合物或预聚物，并涂敷到例如模塑体或表面上时进行固化。混合异氰酸酯组合物与聚合物体系中的其它组分到粘度增加之间的时间通常被称为混合物的“乳剂时间(cream time)”。有利地提供乳剂时间足够长到便于充分处理和控制的聚合物前体，但当需要时可快速聚合的多异氰酸酯体系。也有利地提供多异氰酸酯体系，当使用某些条件如特定的温度时，它可快速聚合。

此外，希望能将催化剂体系混合到形成聚氨酯体系所使用的组分之一(即多异氰酸酯或多元醇)内，然后能储存混合物达数周的时间段，而没有显著变化混合物的固化特征，即提供具有可接受存放期的聚氨酯体系的可固化组分。

GB-A-2303372 公开了使用含至少一种乙酰丙酮酸金属和乙酰丙酮的催化剂体系，制造聚氨酯，特别地泡沫体的方法。乙酰丙酮通过抑制乙酰丙酮酸金属的催化活性，一直到通过加热混合物至高于乙酰丙酮的沸点以驱除乙酰丙酮，来提供延迟机理。

本发明的目的是提供在多异氰酸酯组合物的固化中使用的改进的有机金属组合物。

根据本发明，适合于异氰酸酯化合物或其预聚物与醇或多元醇的反应，形成聚氨酯用催化剂的组合物，包括下述物质的混合物：

(a)选自下述的有机金属化合物：

(i)式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的) C_{1-30} 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或

(ii) 钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和

(b) 选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

在本发明进一步的方面中，我们提供一种制造聚氨酯材料用的可固化组合物，所述组合物包括：

A. 多元醇组分和

B. 多异氰酸酯组分和

C. 含下述物质的混合物的催化剂组合物：

(a) 选自下述的有机金属化合物：

(i) 式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的)C₁₋₃₀ 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或

(ii) 钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和

(b) 选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

在本发明进一步的方面中，我们提供一种制造聚氨酯组合物的方法，该方法包括下述步骤：一起混合多元醇组分和多异氰酸酯组分以及催化剂组合物，所述催化剂组合物包括下述物质的混合物：

(a) 选自下述的有机金属化合物：

(i) 式 $M(OR)_4$ 的化合物，其中 M 是钛、锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，OR 是醇 ROH 的残基，其中 R 包括(任选地取代的)C₁₋₃₀ 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物，或

(ii) 钛、锆和/或铪与乙酰乙酸酯的络合物；和

(b) 选自酮、醛、羧酸、磺酸、腈或亚胺中的配位化合物。

该催化剂组合物可与多元醇或多异氰酸酯组分混合，或可将它加入到所述组分的混合物内，或加入到具有多元醇和异氰酸酯这两个官能团的预聚物内。

可在升高的温度下保持混合物，以便进行固化。本发明催化剂和方法的特殊优点是可在较低温度下延迟聚合反应和在较高温度下诱发

聚合反应，以便可通过控制反应介质的温度来控制聚合。例如，可在室温至 200℃ 下，更优选在室温一直到约 150℃ 下进行聚合。所使用的温度取决于催化剂和所使用的聚氨酯混合物的性质。特别有利地提供这种催化剂，以便聚氨酯反应混合物可流动和可在低温下操作它，然后通过升高温度来引起固化。这种体系能使例如由聚氨酯混合物制造的粘合剂在低温下改变位置或在混合物聚合之前将聚氨酯混合物填充到模具内。

可以加入纯的催化剂或在溶剂如甲苯内的形式加入催化剂。

M 选自锆、铪、铝、钴或铁或这些金属的混合物，但在优选的形式中，M 是 Ti、Al 或 Zr，尤其 Ti。

基团 RO 是烷氧基，其中 R 是取代或未取代的 C₁₋₃₀ 环状、支链或直链烷基、链烯基、芳基或烷芳基或其混合物。在一些应用中，R 优选含有最多 6 个碳原子，和更优选最多 4 个碳原子。一般地，所有 4 个 OR 基团将相同，但可使用衍生于醇的混合物的醇盐，且当在络合物中存在不止一种金属时，可使用醇盐的混合物。在合适的组合物中，R 是乙基、异丙基、正丙基、叔丁基或正丁基、2-乙基己基或其它支链辛基物质如异辛基(2,4,4-三甲基-1-戊醇)或支链烷醇物质的混合异构体如获自 Exxon 的 "ExxalTM" 产品，例如 Exxal 8。其它醇也适合于形成醇盐。

合适的醇盐包括四甲氧基钛、四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丙氧基钛、四丁氧基钛、四丙氧基锆、四丁氧基锆、四正丙氧基铪和四正丁氧基铪。可通过低级醇盐的酯交换制备高级醇的醇盐，这是本领域公知的。

配位化合物选自酮、醛(如烷基或芳基醛)、羧酸(如脂族羧酸，例如硬脂酸)、磺酸(烷基或芳基磺酸，它可被取代，例如 4-十二烷基苯磺酸或对甲苯磺酸)、腈(如戊腈或乙腈)或亚胺(如烷基或芳基醛与苯胺的反应产物)。配位化合物优选不包括二酮或乙酰乙酸酯。

优选的化合物包括酮，例如烷基酮，特别地简单的单酮如甲乙酮或芳族酮。我们已发现，在制造并储存组合物所使用的条件下，若酮

的酮-烯醇互变平衡有利于酮的形式，即存在显著过量的酮形式，则可提高某些性能如存放期。为此，在某些情况下，优选其中仅仅缓慢或难以变为烯醇形式的某些酮。这种酮包括其中与羰基相邻的 C 原子 (α -C) 被取代的那些，如 2,4-二甲基戊-3-酮。取代基可以是烷基或芳基。

在组合物内，有机金属化合物对配位化合物的摩尔比范围优选 1:0.5(更优选 1:1)到 1:10。当金属是钛时，摩尔比范围优选 1:0.5 到 1:4，和更优选 1:1 到 1:3，尤其约 1:2.5。当金属是钪或锆时，钪或锆对总的配位化合物的摩尔比优选 1:4 到 1:10，和更优选 1:4 到 1:8，

可通过一起混合有机金属化合物和配位化合物，直到形成均匀的混合物，来制造组合物。优选在惰性氛围如氮气下进行混合，因为组合物可能是湿气敏感的。

本发明的催化剂组合物在聚氨酯体系内尤其用作固化剂。聚氨酯体系典型地包括多异氰酸酯组分和多元醇组分或包括多元醇和异氰酸酯组分的预聚物。聚氨酯体系可包括不只一种多元醇或多异氰酸酯化合物。

适合于与本发明催化剂一起使用的异氰酸酯组分可以是任何有机多异氰酸酯化合物或有机多异氰酸酯化合物的混合物，条件是所述化合物具有至少 2 个异氰酸酯基。有机多异氰酸酯包括二异氰酸酯，尤其芳族二异氰酸酯，和较高官能度的异氰酸酯。

有机多异氰酸酯的实例包括脂族异氰酸酯，如己二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯；和芳族异氰酸酯如间苯二异氰酸酯和对苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、氯苯-2,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、二苯-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、和二苯醚二异氰酸酯；和环脂族二异氰酸酯如环己烷-2,4-二异氰酸酯和环己烷-2,3-二异氰酸酯、1-甲基环己基-2,4-二异氰酸酯和 1-甲基环己基-2,6-二异氰酸酯及其混合物和双(异氰酸环己酯)甲烷和三异氰酸酯如 2,4,6-三异氰酸甲苯酯和 2,4,4-三异氰酸二苯醚酯。

可使用含异氰脲酸酯、碳二亚胺或脲酮亚胺基团的改性多异氰酸

酯。可使用封端多异氰酸酯如苯酚或脞与多异氰酸酯的反应产物，它具有低于使用多异氰酸酯组分时所使用的温度低的去封端(deblock)温度。然而，我们已发现，在聚氨酯的反应中，使用本发明的组合物作为催化剂提供许多优势，而迄今为止这些优势仅在通过使用这种封端多异氰酸酯时才可实现，因此本发明可不需要使用这些材料。

可与本发明的有机金属组合物一起使用的有机多异氰酸酯也可以是异氰酸酯-封端(ended)的预聚物，它是通过过量二异氰酸酯或更高官能度的多异氰酸酯与多元醇例如聚醚多元醇或聚酯多元醇反应制造的。在可商购的聚氨酯体系中，使用预聚物是常见的。预聚物体系可不要求加入独立的多元醇来形成聚氨酯键。多元醇可早已掺入到异氰酸酯或预聚物内，同时可在聚合之前，将进一步的组分如增链剂、多元醇等与异氰酸酯混合物一起混合。

异氰酸酯的混合物，例如甲苯二异氰酸酯异构体的混合物如可商购的2,4-和2,6-异构体的混合物，可与本发明的有机金属组合物一起使用。也可使用二异氰酸酯和更高的多异氰酸酯的混合物如三聚(异氰脲酸酯)或预聚物。多异氰酸酯混合物可任选地含有单官能的异氰酸酯如异氰酸对乙基苯酯。

这种混合物是本领域公知的，并包括含亚甲基桥连的多苯基多异氰酸酯(包括二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高的多异氰酸酯)与任何光气化副产物的光气化粗产物。含二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高官能度的多异氰酸酯的亚甲基桥连的多苯基多异氰酸酯的聚合物混合物常被称为聚合物MDI。

多异氰酸酯优选在室温下为液体。

异氰酸酯-反应性化合物优选适于当在本发明催化剂存在下，与异氰酸酯化合物反应时，形成聚氨酯的多元醇，它包括制造聚氨酯和类似化合物的技术人员已知的那些多元醇。这些包括聚合物多元醇如聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚烯烃多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚合物改性的多元醇。

可使用的聚醚多元醇包括视需要，在多官能团引发剂存在下，通

过聚合环氧化物如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃而获得的产物。优选平均羟基官能度为 2-8、数均分子量范围为约 400-约 30000 和羟值范围为约 560-约 5mg KOH/g 的聚醚多元醇。

特别有用的聚醚多元醇包括聚氧丙烯二醇和三醇以及聚(氧乙烯-氧丙烯)二醇和三醇,其通过同时或按序将环氧乙烷和环氧丙烷加入到双官能团或三官能团引发剂内制备的,正如现有技术中充分描述的。所述二醇和三醇的混合物可能特别有用。其它特别有用的聚醚多元醇包括通过聚合四氢呋喃而获得的聚丁二醇。

可使用的聚酯多元醇包括多元醇,如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、双(羟乙基)对苯二甲酸酯、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇;或聚醚多元醇或这种多元醇的混合物与多羧酸,尤其二羧酸或它们的成酯衍生物,例如琥珀酸和己二酸或它们的二甲酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸二甲酯或其混合物的羟基-封端的反应产物。可通过在聚酯化混合物中包含氨基醇如乙醇胺来获得聚酯酰胺。可使用的聚硫醚多元醇包括通过单独缩合硫二甘醇或缩合硫二甘醇与其它二元醇、环氧烷、二羧酸、甲醛、氨基醇或氨基羧酸而获得的产物。

可使用的聚碳酸酯多元醇包括通过使二醇如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇或四甘醇与碳酸二芳酯,例如碳酸二苯酯或与光气反应而获得的产物。

可使用的聚缩醛多元醇包括通过使二醇如二甘醇、三甘醇或己二醇与甲醛反应或通过聚合环状缩醛而制备的那些。

合适的聚烯烃多元醇包括羟基-封端的丁二烯均聚物和共聚物,和合适的聚硅氧烷多元醇包括聚二甲基硅氧烷二醇等。

可使用的其它多元醇包括以上所述类型的多元醇的加聚物或缩聚物的分散体或溶液。这种改性多元醇常被称为“聚合物”多元醇,它们早已在现有技术中被充分地公开。含 5-50% 分散聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。小于 50 微米的分散聚合物粒度是优选的。也可使用多元醇-封端的预聚物。

其它有用的异氰酸酯-反应性聚合物包括与以上所述的聚合物多元醇相对应的聚合物多胺，尤其二胺和三胺。聚醚多元醇的合适的多胺是在例如美国专利 No.3654374 中所述的那些，或者通过多元醇的氰乙基化，接着氢化来获得。优选聚氧丙烯二胺和三胺及其混合物。含氨基和羟基两个基团的聚合物同样是有用的，该聚合物是通过多元醇的部分胺化而获得的。进一步的异氰酸酯-反应性聚合物包括亚氨-官能基聚合物，如在美国专利 No.4794129 中所述的聚合物以及其制备方法，和烯胺官能聚合物，所述烯胺官能聚合物可由仲胺封端的树脂(即聚醚)为原料，通过与具有一个或多个 α -氢的酮/醛反应，或通过使与酮/醛封端的树脂(带有 α -氢)与仲胺反应，在除去反应中形成的水的情况下来制备。

含本发明催化剂组合物和多异氰酸酯以及与多异氰酸酯反应的化合物的组合物可进一步包括常规的添加剂如链改性剂、稀释剂、阻燃剂、发泡剂、脱离剂、水、偶联剂、木质纤维素防腐剂、杀真菌剂、石蜡、上浆剂、填料、着色剂、冲击改性剂、表面活性剂、触变剂、阻燃剂、增塑剂和其它粘合剂。包含在聚氨酯组合物配方内的这些和其它成分的选择是本领域技术人员公知的，可根据特定目的来选择。

本发明催化剂用于制造聚氨酯泡沫体、硬质或软质制品、涂料、粘合剂、弹性体、密封剂、热塑性聚氨酯和例如用于取向细丝板(oriented strand board)的制造中用的粘合剂。本发明的催化剂也可用于制备聚氨酯预聚物，即相对低分子量的尿烷聚合物，可将所述聚氨酯预聚物供给最终用户，用于固化成聚氨酯制品或较高分子量的组合物。

典型地将催化剂加入到异氰酸酯/醇混合物中，得到范围为 1×10^{-4} - 10wt%，优选最多约 4wt% 的浓度，基于异氰酸酯组分的重量。

可将常规的脱离剂加入到多异氰酸酯组合物中，或与多异氰酸酯组合物结合使用，所述多异氰酸酯组合物含有本发明的催化剂组合物。常规的脱离剂的实例包括聚硅氧烷、饱和或不饱和脂肪酸(如油酸)或脂肪酸酰胺或脂肪酸酯和聚烯烃蜡。然而，我们发现，本发明催化剂

的进一步的优点是特别当它们在用于粘结例如木质纤维素材料的多异氰酸酯树脂中使用，它们充当特别良好的内脱离剂，结果要求显著降低用量的常规脱离剂。减少或省去脱离剂的需要使得制造聚氨酯制品的工艺步骤减少，结果节约工艺时间和改进工艺的安全度。同样通常在溶剂内提供外脱离剂，结果在制造过程中放出更少的溶剂蒸气。

本发明的有机金属组合物可用于制备木质纤维素体的方法中，所述木质纤维素体是通过粘结木质纤维素与多异氰酸酯组合物，使木质纤维素材料的羟基反应，形成聚氨酯材料而得到的。

所使用的方法是本领域使用的公知方法，且在 WO-A-97/17388 和其它公开物中被公开。可在现有技术中得到制造基于木质纤维素材料的压板和类似产品的方法的更详细说明。

本发明的有机金属组合物也用于希望进行聚氨酯中的异氰酸酯基团固化的许多应用中。这种应用包括涂料，例如保护木材、金属、塑料、玻璃、陶瓷和其它表面用的装饰和工业涂料，其中包括经历加热的涂料。在例如汽车应用或鞋袜中使用的复合材料、粘合剂、弹性体、泡沫体和热塑性聚氨酯中可发现仍进一步的应用。此处所提及的应用仅拟作为实例，因为涉及的应用取决于打算制造的聚氨酯的类型。

通过下述实施例阐述本发明，但并不限制本发明。

实施例 1

通过以 1:2.5 的摩尔比一起混合四(正丁氧基)钛酸酯(TNBT)与甲乙酮(MEK)，制造本发明的组合物。在制造取向细丝板(OSB)所使用的异氰酸酯组合物中，该组合物用作催化剂。基于树脂，以 3.5wt% 的量将该组合物加入到异氰酸酯树脂中。基于木材，以 2.5wt% 的量使用树脂。在试验装置内，按照工业中所使用的正常方法，制造三层复合压板(waferboard)。对于所有层来说，树脂/木材复合材料具有相同的组成，但芯层的含水量为 4% 和面层的含水量为 8%。

在用于形成板(board)所使用的板材(plate)的表面上使用肥皂-蜡脱离剂。在常规的制造中，在每次制造板时，需要再-涂敷这类脱离剂。在这里的实施例中，在 25% 的推荐覆盖率下，仅涂敷一次脱离剂。在

随后的板之间没有再-涂敷。监控板从板材中的剥离，当板要求显著的物理力使之从板材中剥离时，得出实验结论。

在没有使用任何催化剂的情况下，制造对照板。

使用本发明的树脂组合物，在没有任何粘连到板材(plates)的情况下制造 12 块板(boards)之后才终止实验。当没有使用催化剂组合物时，第 3 块板粘连到板材上，并且第 4 块板非常难以除去，结果终止实验。这表明当没有使用外脱离剂时，本发明的组合物能制造非常容易地从模塑板材中剥离的板。

表中示出了本发明的板和对照板的机械性能(批料中的第一块(first from batch))。实施例 1a、1b 和 1c 分别是连续批料的第 1、第 6 和第 12 块板。

表 1

	对照	实施例 1a	实施例 1b	实施例 1c
断裂模量(Mpa)	32.1	28.9	25.0	20.7
弹性模量(Mpa)	5700	5300	4800	4500
内粘合力(Mpa)	0.387	0.282	0.160	0.080
24 小时的厚度溶胀(%)	7.0	10.9	12.6	15.6
24 小时的吸水率(%)	19.6	21.7	22.6	28.9

实施例 2

通过以 1:2.5 的摩尔比一起混合四(异丙氧基)钛酸酯(TIPT)与 MEK，制造本发明的催化剂组合物。

借助布鲁克菲尔德 DV-II 的程序可控粘度计(按照布鲁克菲尔德操作说明手册 No M/97-164-B299)，在温度从 80℃ 增加到 120℃ 的时间段内的各种时间间隔处，测试含本发明催化剂组合物的多异氰酸酯组合物(0.2wt%)的粘度。在图 1 所示的图形中示出了结果。结果表明该组合物在 80℃ 下稳定，但当温度增加到 120℃ 时，异氰酸酯组合物的聚合非常快速地进行，从而导致粘度的快速增加。对照样品不含催化剂。

实施例 3

通过一起混合表 2 所示的钛化合物与配位化合物，制造本发明的一系列催化剂组合物。在氮气下，在室温(约 22℃)下进行混合约 30 分钟(或直到获得均匀的混合物)。

在惰性氛围下，混合催化剂组合物与由 Bayer 以 DESMODUR 商标销售的商业聚氨酯预聚物体系。在各种温度下，如实施例 2 所示测量各混合物的粘度。结果见表 3。对比组合物不含配位化合物。

表 2

催化剂	金属组分	配位组分	M:C(mol)
A(对比)	TIPT	-	-
B	TIPT	MEK	1:2.5
C(对比)	2-乙基己基钛酸酯	-	-
D	2-乙基己基钛酸酯	MEK	1:2.5
E(对比)	乙基钛酸酯	-	-
F	乙基钛酸酯	MEK	1:2.5

实施例 4

通过在室温下，在氮气下，使 TIPT+乙酰乙酸乙酯以 1mol:2mol 的比例反应，通过蒸馏除去在反应中形成的 2mol 异丙醇，以制造催化剂 G。向所得桔红色半-固体钛络合物中加入 MEK，并在氮气下，以 1mol Ti:2.5mol MEK 的比例混合，得到均匀的桔红色液体。

通过在氮气下，以 1mol Ti:2.5mol 十二烷酮的比例一起混合 TIPT 与 2-十二烷酮，制造催化剂 H。

使用催化剂组合物 G 和 H，固化含异氰酸酯预聚物和聚醚多元醇的两-部分商业聚氨酯体系以及增链剂和其它添加剂。根据制造商的说明使用聚氨酯体系，将催化剂加入到多元醇组分中。使组合物在 25℃ 下固化，并同前面一样，在各种时间间隔处测量粘度。使用汞催化剂(新癸酸苯基汞)作为对比，其用量使得基于异氰酸酯，Hg 化合物为约

0.2wt%.

在表 4 和 5 中示出了结果。结果表明在 4.7×10^{-3} wt% 的催化剂 G 和 0.084wt% 的催化剂 H 浓度下，固化时间类似于汞催化剂所提供的时间，但粘度曲线(profile)不同，因为含本发明催化剂的组合物的乳剂时间更长，从而使得在处理聚氨酯体系方面，例如通过在模具内控制组合物以得到良好的表面覆盖率等方面提供更大的灵活性。一旦反应开始，则本发明的催化剂提供非常快速的固化。同样值得注意的是，替代汞催化剂的环境优势。

实施例 5

通过将 0.285wt% 含催化剂 B 的催化剂作为 25% 的甲苯溶液加入到商业聚氨酯体系的多元醇组分(22g)内，测试含本发明催化剂的组合物的存放期。在 25°C 和 45°C 下储存多元醇数天，通过与聚氨酯体系的多异氰酸酯(10g)混合，并固化，在各种时间间隔处测试样品。表 6 示出了混合组合物达到 40000cP 的粘度(同前面一样测量)的时间。

表 6

天	储存 T(°C)	反应 T(°C)	在 25°C 下达到 40000cP 的时间(min)
1	25	25	9
	45	25	8
7	25	25	7.5
	45	25	8
14	25	25	7
	45	25	10
21	25	25	9.5
	45	25	12
28	25	25	9

表 4

	催化剂 G					Hg
	0.014wt%	0.0077wt%	0.0065wt%	0.0047wt%	0.0026wt%	0.216wt%
时间(min)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)
0				1520		1440
1	2000	1640	1800	1640	1800	1480
2	2480	1840	1960	1720	1880	1600
3	3880	2160	2120	1840	1960	1800
4	13080	2800	2440	1960	2040	2080
5	40000	4480	2840	2160	2120	2480
6		11200	3440	2440	2240	3040
7		40000	4560	2840	2400	3880
8			6800	3480	2520	5200
9			12200	4480	2760	7200
10			27040	6360	2960	10200
11			40000	10200	3240	14960
12				19440	3600	22520
13				40000	3960	34880

表 5

	催化剂 H				Hg
	0.193wt%	0.084wt%	0.045wt%	0.017wt%	0.216wt%
时间(min)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)	粘度(cP)
0	1540	1440	1540	1580	1440
1	1840	1520	1600	1720	1480
2	2320	1600	1680	1760	1600
3	4120	1680	1720	1800	1800
4	32480	1760	1760	1840	2080
5	40000	1880	1880	1880	2480
6		2040	1960	2000	3040
7		2280	2120	2080	3880
8		2640	2240	2200	5200
9		3200	2480	2320	7200
10		4120	2720	2480	10200
11		6080	3080	2640	14960
12		11560	3560	2840	22520
13		40000	4280	3080	34880

表 3

预聚物体系	催化剂	浓度%	30℃		50℃		80℃		100℃		120℃		达到 5500cp 的时间
			在 10 分钟时的粘度	在 30 分钟时的粘度	在 10 分钟时的粘度	在 30 分钟时的粘度	在 10 分钟时的粘度	在 30 分钟时的粘度	在 10 分钟时的粘度	在 30 分钟时的粘度	在 10 分钟时的粘度	在 30 分钟时的粘度	
Desmodur™ E744	A(组分)	3					1100	1750	8450	38100			在 100℃ 下 35 分钟
	B		1300	2900	1250	1550	400	650	2650	17450			在 100℃ 下 50 分钟
Desmodur E743	C(组分)	2					700	5900					在 80℃ 下 45 分钟
	C(组分)	3					1500	*55000					在 80℃ 下 25 分钟
	D	3	2250	2450	850	350	300	350	550	1250	1800	7500	在 120℃ 下 40 分钟
Desmodur E28	E(组分)	3											在 25℃ 下 1 分钟
	F(组分)	2											在 25℃ 下 1 分钟
	F	3			2500	3750	3850	>55000					在 80℃ 下 15 分钟

图1a

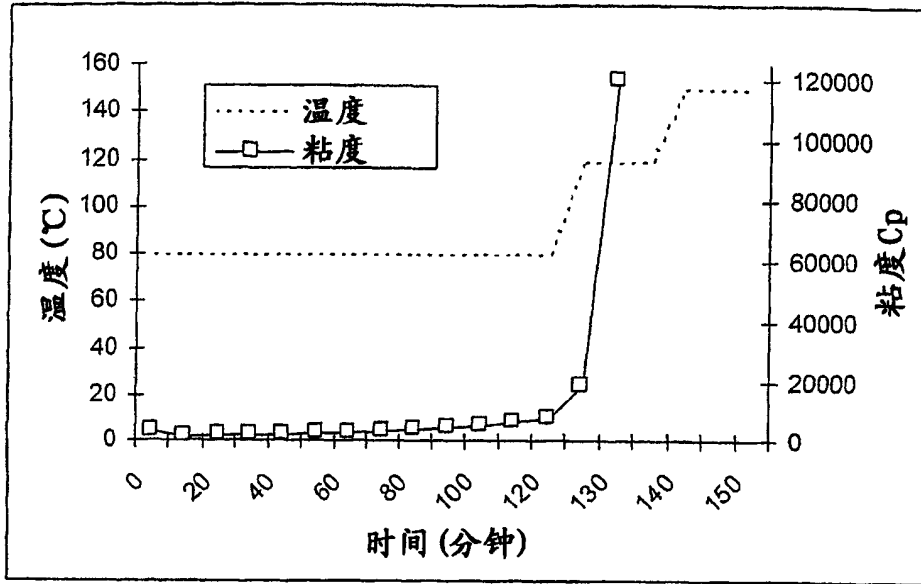


图1b (对照)

