

本案已向

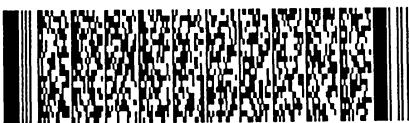
國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
英國 GB	2000/01/12	00000569.4	無
美國 US	2000/06/16	60/211,910	無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

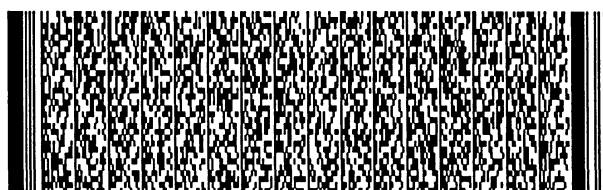
本發明有關一種以IVB族金屬為主之有機金屬組合物，其可使用於多異氰酸酯組合物中，尤其是用以黏合木質纖維素材料之組合物。

有機多異氰酸酯作為木質纖維素材料之黏合劑，以製造板材或模塑體諸如薄板、粗紙板、纖維板及層板的用途係眾所周知。典型方法中，有機多異氰酸酯--視情況為溶液、分散液或含水乳液形式--係施加於該木質纖維素材料，之後加熱及加壓。異氰酸酯及多異氰酸酯亦使用於其他需用其以固化該組合物的應用中，例如聚胺基甲酸酯塗層中。

PCT申請案W0 97/17388揭示一種適當之多異氰酸酯組合物。此組合物包含IVB族金屬化合物，以鈦鉬化合物為佳，視情況組合促相容性化合物及/或習用脫模劑。雖然此等組合物亦作為木質纖維素之黏合劑，且提供良好之脫模性能，但需發展一種更經濟之組合物，其於使用之前提供改良之儲存安定性，在施加於該木質纖維素材料時，兼具有良好固化性質及優越之黏合強度。

US-A-5846897揭示一種鋯化合物，含有二酮或乙醯乙酸烷酯，其催化異氰酸酯-羥基反應，具有化學結構：

$\text{Me}(\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_4)$ ，其中Me係鋯(Zr)或鈦(Hf)，且X1、X2、X3及X4相同或相異，而選自二酮及具有以下結構之乙醯基乙酸烷酯： $\text{R}_1\text{COCH}_2\text{COR}_2$ 及 $\text{R}_1\text{OCOCH}_2\text{COR}_2$ ，其中R₁及R₂係為分枝鏈或直鏈C₁-C₂₀烴，而X1、X2、X3及X4中至少一者係為具有結構(II)之二酮，其中R₁+R₂之碳總數係至少為4。



五、發明說明 (2)

國際專利申請案WO 00/02855揭示特定之IVB族金屬的化合物可用以使異氰酸酯及多異氰酸酯組合物固化，此等組合物於長時間儲存下極為安定，且使用於黏合木質纖維素材料時極為經濟。所揭示之化合物係為鈦、鋯及/或鉛與乙醯基乙酸酯之複合物，其中Ti或Hf相對於乙醯基乙酸酯之莫耳比係介於1:2.5至1:10之範圍內，或Zr相對於乙醯基乙酸酯之莫耳比係介於1:4.5至1:10範圍內，該乙醯基乙酸酯係為含有1至6個碳原子之醇的酯。

本發明所使用之材料的物理性質當然係為選擇使用於固化該多異氰酸酯組合物之適當化合物的重要因素。影響該化合物之操作及儲存的一個性質係為其閃燃點。為安全因素而言，期望閃燃點相對高，而熔點應該低至使得該材料在正常條件下係為液態，以方便操作。

本發明之目的係提出一種有機金屬組合物，其可使用於多異氰酸酯組合物之固化，具有較先前技藝之組合物改良的操作特性。

根據本發明，有機金屬組合物係包含一複合物，其含有至少一種具有通式 $M(ROAcAc)_x(OR')_y$ 之金屬原酸酯，其中

(a) M係選自鈦、鋯、及鉛；

(b) ROAcAc係表示醇ROH與乙醯基乙酸之酯，其中R係包括一(視情況經取代) C_{1-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物；

(c) OR'係為醇R'OH之殘基，其中R'係包括一(視情況經取代) C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-



五、發明說明 (3)

芳基或其混合物，且

(d) x 及 y 各介於 1-3 範圍內且 $x+y=4$ 。

M 係選自鈦、鋳及鉛，且該組合物可包含此等金屬之混合物。

本發明之鈦、鋳及鉛組合物於本發明中係描述為"複合物"。相信部分該乙醯乙酸酯會化學鍵結於該金屬(Ti、Zr 及/或 Hf)，但部分則以"游離"酯形式存在。其經鍵結及游離之確實比例部分係視存在於複合物中之確實莫耳比及所使用之金屬而定，但顯然該"游離"酯不影響該性質，尤其是含有該複合物之多異氰酸酯組合物的儲存安定性。該組合物以每莫耳金屬含有至少 0.5 莫耳之游離酯為佳，例如 0.5-10 莫耳，較佳係每莫耳金屬含有 1-5 莫耳游離酯。

該組合物中鈦相對於總乙醯基乙酸酯(即游離酯+複合之酯)之莫耳比較佳係介於 1:2.5 至 1:10 之範圍內。當該金屬係為鈦時，該莫耳比較佳係介於 1:2.5 至 1:8 之範圍內，更佳係介於 1:3 至 1:6 之範圍內。當該金屬係為鉛或鋳時，該莫耳比較佳係 1:4 至 1:10，更佳係 1:4 至 1:8 鉛或鋳相對於總乙醯基乙酸酯。所述之所有金屬中，本發明之複合物皆含有至少一個烷醇基及至少一個乙醯基乙酸酯，故 x 及 y 各介於 1-3 範圍內，而 $x+y$ 之總和係為 4。當該金屬係為鈦時， x 及 y 兩者皆為 2 較佳。

該複合物以鈦與鋳中之至少一個的複合物為佳，最佳 M 係為鈦。

R 係包括一(視情況經取代) C_{1-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷

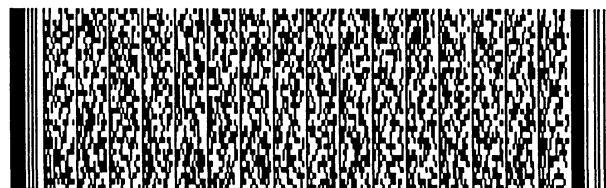
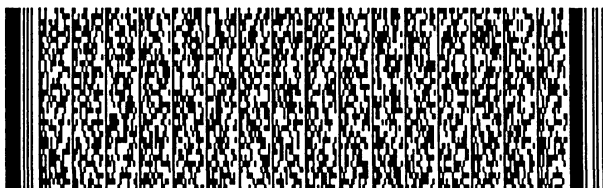


五、發明說明 (4)

基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。用於製備該複合物之較佳乙醯基乙酸酯係包括乙醯基乙酸乙酯、乙醯基乙酸甲酯，但可使用較高級醇之酯類，例如 C_{7-30} ，較佳 C_{7-12} ，例如乙醯基乙酸十六酯。當使用於高溫應用時，使用高級醇之酯特佳，例如高於EtAcAc之沸點(沸點=181°C)。該乙醯基乙酸酯並非必要藉著該醇ROH與乙醯基乙酸或其衍生物反應而製備，因為已知該酯可藉其他方法製得，例如另一種酯之酯基轉移。因此，本發明所使用之"醇ROH之酯與乙醯基乙酸之酯，其中R係為(視情經取代) C_{1-30} 烷基"未將該酯限制於藉著使用該醇將該乙醯基乙酸直接酯化所製或可製之化合物。

位於R基上之較佳取代基係包括鹵素，尤其是溴、氯或氟原子，因為此等經取代基團可增進阻燃性質。

基團R'係為烷醇基，其中R'係為經取代或不經取代之 C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。已發現該基團之選擇，即具有至少7個碳原子，產生具有所需之閃燃特性之金屬複合物，即高於50°C之閃燃點。本發明較佳複合物中，R'係為 C_{8-12} 烷基，例如2-乙基己基或其他分枝鏈辛基，諸如異辛基(2,4,4-三甲基-1-戊醇)或分枝鏈烷醇之混合異構物諸如"Exxal™"產物，例如Exxon所售之Exxal 8。較佳之本發明複合物係包括雙(乙基乙醯乙酸)二(2-乙基己氧基)鈦，其閃燃點約68°C，及雙(乙基乙醯乙酸)二(2,4,4-三甲基-1-戊氧基)鈦，其閃燃點約58°C，較佳係於游離乙醯乙酸酯存在下。

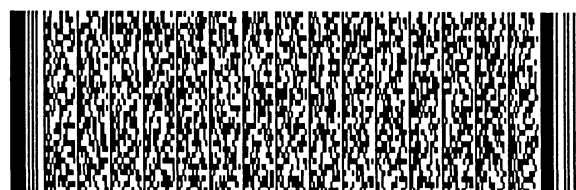


五、發明說明 (5)

位於R'基上之較佳取代基係包括鹵素，尤其是溴、氯或氟原子，因為此等經取代基團可增進阻燃性質。

本發明鈦、鋯、或鉛之複合物一般係藉著具有通式 $M(OR'')_y(ROAcAc)_x$ 之鈦、鋯或鉛化合物之R'OH的酯基轉移而製備，其中M係為Ti、Zr或Hf，且R''係為經取代或不經取代環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。為清楚地說明，此等化合物於下文中稱為"預複合物"。R''較佳係含有最多6個碳原子，而更佳含有最多4個碳原子。兩個OR''基通食相同，但可使用由醇之混合物衍生物的醇鹽，且當該複合物中存有多於一種金屬時，可使用醇鹽之混合物。較佳預複合物中，R''具有少於7個碳原子，尤其是1-4個C原子，較佳係為甲基、乙基、異丙基、正丙基、第三丁基或正丁基。吾人已發現式 $M(OR')_4$ 之化合物--當R'具有>7個碳原子時--的製備極為困難，難以藉著混合 $M(OR')_4$ 與乙醯基乙酸酯，之後移除R'OH的淺顯路徑製得所需之化合物。

該預複合物 $M(OR'')_y(ROAcAc)_x$ --形成前述製備之起始物質--係簡便地自 $M(OR'')_4$ 製備，其中，如前文所述，R''係為經取代或不經取代之環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。較佳R''係含有最多6個碳原子，更佳最多4個碳原子。通常，所有四個OR''基團皆相同，但可使用由醇之混合物衍生之醇鹽，醇鹽之混合物可使用於該複合物中含有多於一個金屬的情況下。較佳起始物質化合物中，R''係為異丙基、正丙基、第三丁基或正丁



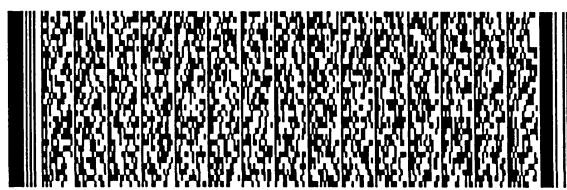
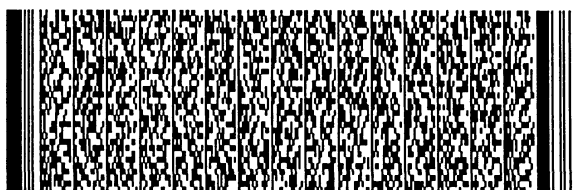
五、發明說明 (6)

基。

適當之醇鹽係包括四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四丁氧基鈦、四丙氧基鋇、四丁氧基鋇、四正丙氧基鈣及四正丁氧基鈣。該預複合物可藉著混合例如金屬醇鹽或縮合醇鹽與適量之乙醯基乙酸酯而輕易地製備。由該醇鹽所得之醇可由乙醯基乙酸酯置換，較佳係該經置換之醇係藉著例如蒸餾而移除。較佳方法中，將每個Ti原子為2莫耳之乙醯基乙酸酯或每個Zr或Hf原子為4莫耳之乙醯基乙酸酯添加於醇鹽或縮合醇鹽中，經置換之醇係藉蒸餾移除。

或該預複合物可由鈦、鋇或鈣之縮合醇鹽製備。此等化合物可表示為通式 $R''O[M(OR)_{2}O]_{z}R''$ ，其中M及 R'' 具有前文討論之意義，且z係為整數。此等縮合醇鹽通常係由含有前式化合物--其中z係為可具有範圍值之整數--的混合物所組成。較佳z係具有介於2至16範圍內之平均值，更佳係介於2至8範圍內。縮合醇鹽通常係藉著控制性地添加水於醇鹽中，之後移除被置換之醇而製備。適當之縮合醇鹽係包括已知有聚鈦酸丁酯、聚鋇酸丁酯及聚鈦酸異丙酯等化合物。縮合醇鹽之複合物亦可藉著與醇鹽形成乙醯基乙酸酯，添加水於該複合物，並移除任何副產物醇而製備。

或當本發明之有機金屬組合物使用於多異氰酸酯基酯組合物中且期望存有游離乙醯基乙酸酯時，可根據前述方法製備產物，且此者可與多異氰酸酯混合。所需之任何附加乙醯基乙酸酯皆可於添加該鈦、鋇或鈣化合物之前或之後，添



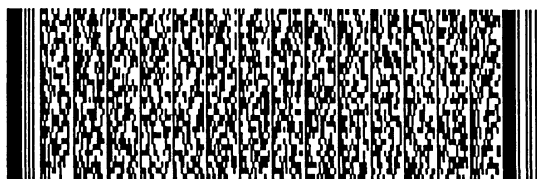
五、發明說明 (7)

加於該多異氰酸酯中。此種情況有效地於該多異氰酸酯組合物中原位地製備有機金屬組合物。其他製備本發明組合物之方法係熟習此技藝者所已知。

本發明有機金屬複合物尤其可於多異氰酸酯組合物中作為固化劑，而適用於本發明有機金屬組合物中之組合物可為任何有機多異氰酸酯化合物或有機多異氰酸酯化合物之混合物，先決條件為該化合物具有至少2個異氰酸酯基。有機多異氰酸酯係包括二異氰酸酯，尤其是芳族二異氰酸酯，及具有高官能度之異氰酸酯。

可使用本發明有機金屬複合物作為固化劑之有機取異氰酸酯實例係包括脂族異氰酸酯，諸如伸己基二異氰酸酯；及芳族異氰酸酯，諸如間-及對-伸苯基二異氰酸酯、甲苯-2,4-及甲苯-2,6-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、氣伸苯基-2,4-二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、聯苯-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基-聯苯、3-甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯及二苯基醚二異氰酸酯；及環脂族二異氰酸酯諸如環己烷-2,4-及-2,3-二異氰酸酯、1-甲基環己基-2,4-及-2,6-二異氰酸酯及其混合物及雙(異氰酸根絡己基)甲烷及三異氰酸酯諸如2,4,6-三異氰酸根絡甲苯及2,4,4-三-異氰酸根絡二苯基醚。

含有異氰尿酸酯、碳化二亞胺或尿同亞胺(uretonimine)之經修飾多異氰酸酯可與本發明有機金屬複合物一起使用。可使用其他經保護之多異氰酸酯，如酚



五、發明說明 (8)

或肟與多異氰酸酯之反應產物，使用多異氰酸酯組合物時，其具有低於施加溫度之脫保護溫度。

可與本發明有機金屬組合物結合使用之有機多異氰酸酯亦可為藉著過量二異氰酸酯或較高官能度多異氰酸酯與多元醇進行反應所得之具有異氰酸酯末端的預聚物。

亦可使用水乳化之有機多異氰酸酯如英國專利編號 1 444 933、歐洲專利公告編號 516 361 及 PCT 專利公告編號 91/03082 所描述者。

異氰酸酯之混合物可與本發明有機金屬組合物結合使用，例如甲苯二異氰酸酯異構物之混合物，諸如市售之 2,4- 及 2,6- 異構物混合物，及二- 及較高多異氰酸酯之混合物。多異氰酸酯混合物可視情況含有單官能基異氰酸酯，諸如苯基異氰酸對乙酯。

該混合物係技藝界所熟知，包括含有經亞甲基橋連之聚多異氰酸苯酯的粗製光氣化產物，包括二異氰酸酯、三異氰酸酯及較高多異氰酸酯，兼含有任何光氣化副產物。

與本發明有機金屬複合物同時使用之較佳異氰酸酯係為其中該異氰酸酯係為芳族二異氰酸酯或具有較高官能基之多異氰酸酯，諸如純二苯基甲烷二異氰酸酯或含有二異氰酸酯、三異氰酸酯及較高官能度多異氰酸酯之經亞甲基橋連之聚多異氰酸苯酯的混合物。

經亞甲基橋連之聚多異氰酸苯酯係技藝界所熟知。其係藉著使對應之聚胺混合物進行光氣化而製備。含有二異氰酸酯、三異氰酸酯及較高官能度多異氰酸酯之經亞甲基橋



五、發明說明 (9)

連之聚多異氰酸苯酯的聚合物混合物於下文中簡稱為聚合物MDI。適於與本發明有機金屬複合物結合使用之多異氰酸酯係包括SUPRASEC™DNR、SUPRASEC™2185、RUBINATE™M及RUBINATE™1840，皆為Huntsman ICI Polyurethanes所售。

較佳多異氰酸酯於室溫下係為液態。

習用之脫模劑可添加於含有本發明鈦、鋅或鉛複合物之多異氰酸酯組合物中或與其結合使用。

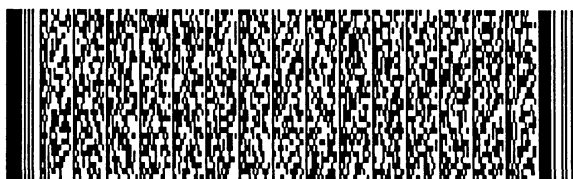
該組合物中，習用脫模劑之含量以該多異氰酸酯計係介於0.2及10百分比之間，較佳係介於0.5及6百分比之間，最佳係介於1至3重量百分比之間，而該鈦、鋅或鉛複合物較佳含量以該多異氰酸酯計係介於0.2及4重量百分比範圍內，最佳係介於0.2及2重量百分比範圍內。

習用脫模劑實例係包括聚矽氧烷、飽和或不飽和脂肪酸（諸如油酸）或脂肪酸醯胺或脂肪酸酯及聚烯烴蠟。

使用於本發明含有有機金屬複合物之多異氰酸酯組合物中的較佳習用脫模劑係為聚烯烴蠟或聚烯烴蠟之混合物，尤其是經官能化之聚烯烴蠟，其可分散於含水介質中，以形成含水乳液。更佳之聚烯烴蠟係選自經氧化之聚乙烯蠟及經氧化之聚丙烯蠟。

使用該脫模劑之較佳方法係施加該乳液於經多異氰酸酯處理之木質纖維素材料的表面或模壓金屬表面，之後熱壓該組合物。

使用時，該聚烯烴蠟之含水乳液一般應含有足量之聚烯



五、發明說明 (10)

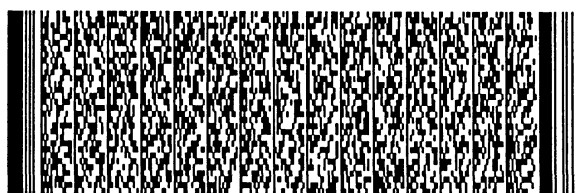
煙蠟，以提供每平方厘米木質纖維素材料或壓模金屬表面約0.01至約1毫克之聚烯煙蠟，較佳約0.02至約0.5毫克。通常，使用較低標準之聚烯煙蠟較佳，因其較具有經濟效益。考慮乳化劑時，該含水乳液通常含有約0.2至約10重量百分比的固體總含量，較佳約0.3至約5重量百分比。該乳液通常係於30至40百分比固體總含量下製備，移至使用點，之後使用水稀釋至所需之濃度。

已發現該聚烯煙蠟乳液與本發明含有有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物結合使用時，可施加於該木質纖維素材料或壓模金屬表面，施加量係等於每平方厘米8至14毫克。

可與本發明有機金屬組合物與多異氰酸酯之組合物結合使用於一方法中之特佳聚乙炔蠟乳液係為Imperial Chemical Industries所售之Rubilon™ 603或Rubilon™ 605。

可與本發明有機金屬組合物與多異氰酸酯之組合物結合使用於一方法中之特佳聚丙炔蠟乳液係為Michelman Inc. of Cincinnati, Ohio所售之ME 42040。

為了進一步改善含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物的儲存安定性，可於該組合物中添加稀釋劑。適當之稀釋劑係包括R. Gachter and H. Muller, Carl Hanser Verlag Munchen於1989年修訂之" Taschenbuch der Kunststoff-Additive"第三版所述之類型的增塑劑。較佳稀釋劑有苯二甲酸酯、脂族羧酸酯、脂肪酸酯、亞麻子油



五、發明說明 (11)

及大豆油。特佳之稀釋劑有 Unichema 所售之 Priolube 1403，係油酸甲酯。此等稀釋劑係於每100重量份數多異氰酸酯由1至40重量份數之用量下添加，較佳係於每100重量份數多異氰酸酯由1至15重量之量。

含有本發明有機金屬組合物及多異氰酸酯之組合物可另外包含習用添加劑，諸如阻燃劑、木質纖維素防腐劑、殺菌劑、蠟、上漿劑、填料、界面活性劑、觸變劑及其他黏合劑，如甲醛縮合物黏著性樹脂及木質素(視情況結合木質素溶劑，諸如PCT專利公告編號EP96/00924所描述)。

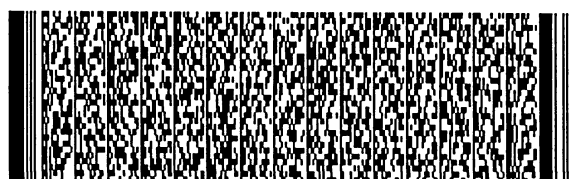
使用於含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物中之特佳添加劑係為偶聯劑諸如有機官能性矽烷(例如 Huels 所售之 Dynasytan AMEO)。添加該種偶聯劑於該多異氰酸酯組合物中，產生改善之寬幅性質。該有機官能性矽烷偶聯劑之用量以該多異氰酸酯計係介於0.01至3重量百分比範圍內，較佳係由0.1至2重量百分比範圍內。

本發明有機金屬組合物可使用於製備木質纖維素體之方法中，其係使木質纖維素零件與含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物接觸，之後壓製該組合物。

典型方法係包括以下步驟

- a) 使該木質纖維素材料與含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物接觸，及
- b) 之後，使該材料黏合。

該木質纖維素體係藉著混合、噴灑及/或分佈該組合物於該木質纖維素之中/之上而使該木質纖維素零件與一多



五、發明說明 (12)

異氰酸酯組合物接觸，壓製該多異氰酸酯組合物及木質纖維素零件，一般於 150°C 至 250°C 及2至6 Mpa 特定壓力下熱壓為佳。該黏合方法係一般技藝界已知。

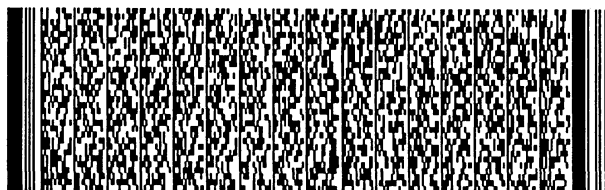
製造薄板時，該木質纖維素材料及多異氰酸酯組合物可藉著在攪動之下，將本發明多異氰酸酯組合物噴灑於該木質纖維素上，而簡便地混合。

如前文所述，於較佳方法中，脫模劑--較佳為聚烯烴蠟之含水乳液形式--施加於經多異氰酸酯處理之木質纖維素材料表面或壓製金屬表面，之後使該組合物進行熱壓。

使用含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物處理之後的木質纖維素材料置於由鋁或鋼所製之薄板曲壓機板上，該板係將整理劑送至該壓機中，通常於介於 150°C 及 250°C 間之溫度下壓縮至所需之程度。

雖然該種方法特別適於製造薄板--已知為定向條板--且大多使用於該種製程中，但該方法不視為受限於此，亦可用於製造中密度纖維板、碎料板(亦稱為粗紙板)及層板。

因此所使用之木質纖維素材料係包括木條、木屑、木材纖維、木材刨片、薄木片、水鬚、軟木、樹皮、鋸屑等木材加工業之廢料，及其他具有木質纖維素基質之材料，諸如紙、蔗渣、稻草、亞麻、瓊麻、大麻、蘭莖、蘆葦、稻殼、果皮、草、堅果殼等。此外，其可於木質纖維素材料中混合其他微粒或纖維材料，諸如經研磨之發泡物廢料(例如經研磨之聚胺基甲酸酯發泡物廢料)、無機填料、玻璃纖維、雲石、橡膠、織物廢料諸如塑料纖維及織物。



五、發明說明 (13)

含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物施加於該木質纖維素材料上時，多異氰酸酯/木質纖維素材料之重量比可視所使用之木質纖維素材料的鬆密度而變化。因此，該多異氰酸酯組合物可使用多異氰酸酯/木質纖維素之重量比介於0.1:99.9至20:80範圍內之量，較佳係介於0.5:99.5至10:90之範圍內。

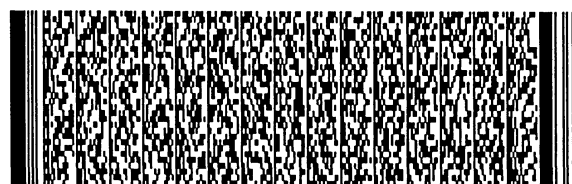
若需要，則其他習用黏合劑諸如甲醛縮合物黏著樹脂可與含有該有機金屬組合物之多異氰酸酯化合物結合使用。

先前技藝詳述描述製造以木質纖維素材料為主之薄板及類似產品的方法。習用之技術及設備可適用於含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物。

含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物極有效地使針對於薄板曲壓機板、壓板及其他該經處理木質纖維素材料表面欲接觸之表面的不需要黏著性減至最小。其儲存安定性及脫模性能較先前技藝之多異氰酸酯組合物改善，所得之板材性質亦然。本發明複合物之閃燃點亦相對高，使其較具有低閃燃點之材料更易於儲存及操作。

由含有本發明有機金屬組合物之多異氰酸酯組合物製得之板材及模製體具有優越之機械性質，可使用於任何傳統上使用該種物件之情況下。

本發明有機金屬組合物亦可使用於其他期望使聚胺基甲酸酯中之異氰酸酯基進行固化之應用中。該其他應用係包括塗層，例如使用於木材、金屬、塑料、玻璃、陶瓷及其他表面之保護的裝飾及工業塗層。使用於高溫應用下時，



五、發明說明 (14)

較佳係使用具有高沸點醇的乙醯基乙酸酯，例如高於200°C，諸如具有至少7個碳原子之醇的乙醯基乙酸酯。其他應用包括使用聚胺基甲酸酯黏合劑之複合材料之製造，諸如定向條板(OSB)、中密度纖維板(MDF)或層板。其他應用可見於複合材料、黏著劑及發泡物及使用於汽車或鞋中之熱塑性聚胺基甲酸酯。

以下實施例係說明本發明，但不構成限制。

實施例1 預複合物材料A之製備

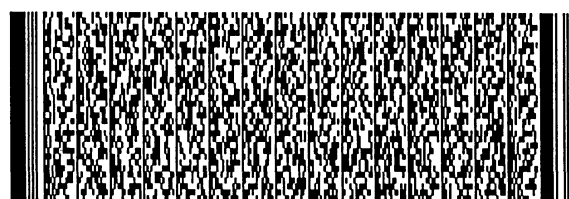
於反應器中置入鈦酸四異丙酯(1400公斤，ICI Vertec之Tilcom®TIPT)。於攪拌下添加乙醯基乙酸乙酯(EtAcAc)(1282公斤)。形成之產物為淺紅色液體。所置換之醇(580公斤，異丙醇)藉蒸發移除，留下紅色液體，預複合物A(2090公斤)，雙(乙基乙醯基乙酸)二(2-丙氧基)鈦。

實施例2 本發明複合物之製備

預複合物A(423.88克)與260.41克2-乙基己醇一起攪拌，之後於真空下蒸餾以移除異丙醇，直至得到固定重量。該產物係為雙(乙基乙醯基乙酸)二(2-乙基己氧基)鈦。添加325克EtAcAc，形成之產物係為紅色移動性液體，使用Gallenkamp Auto Flash AF3使用Gallenkamp使用手冊DET 284-488E第III點所述之方法測量，閃燃點係為68°C。

實施例3 本發明複合物之製備

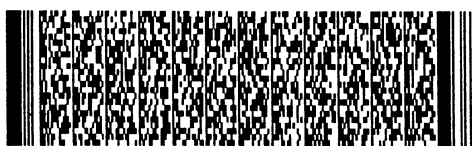
使用實施例2所述之方法，但使用260.7克異辛醇(2,4,4-三甲基-1-戊醇)置換2-乙基己醇。形成之含有約



五、發明說明 (16)

Manual No M/97-164-B299 所出示之操作說明)。結果出示於下表中，顯示實施例2、3及5中鈦酸酯提高多異氰酸酯之黏度的程度最低，但僅有本發明者具有 $>50^{\circ}\text{C}$ 之閃燃點。

複合物	於 25°C 下之黏度(cP)					
	閃燃點($^{\circ}\text{C}$)	添加重量 (克)	第 0 日	第 21 日	第 54 日	第 85 日
實施例 2	68.0000	0.6300	220.000 0	366.000 0	518.0000	828.000 0
實施例 3	58.0000	0.6400	220.000 0	430.000 0	564.0000	774.000 0
實施例 4(對照例)	56.0000	0.5500	220.000 0	376.000 0	568.0000	1044.00 00
實施例 5(對照例)	46.0000	0.5100	220.000 0	461.000 0	520.0000	908.000 0
實施例 6(對照例)	49.0000	0.5300	220.000 0	364.000 0	580.0000	1296.00 00



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機金屬組合物)

本發明描述一種有機金屬組合物，包含一複合物，其含有至少一種具有通式 $M(\text{ROAcAc})_x(\text{OR}')_y$ 之金屬原酸酯，其中M係選自鈦、鋯及鈦；

ROAcAc係表示醇ROH與乙醯基乙酸之酯，其中R係包括一(視情況經取代) C_{1-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物；

OR'係為醇R'OH之殘基，其中R'係表包括一(視情況經取代) C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物，且x及y個別介於1-3範圍內。該組合物可作為各種用途中聚胺基甲酸酯所使用之固化劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：ORGANOMETALLIC COMPOSITIONS)

An organometallic composition is described which comprises a complex of at least one orthoester of a metal having a formula $M(\text{ROAcAc})_x(\text{OR}')_y$ in which M is selected from the group consisting of titanium, zirconium and hafnium;

ROAcAc denotes an ester of an alcohol ROH, in which R comprises an (optionally substituted) C_{1-30} cyclic, branched or linear, alkyl, alkenyl, aryl or alkyl-aryl group or a mixture thereof, with acetoacetic acid;



四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機金屬組合物)

英文發明摘要 (發明之名稱：ORGANOMETALLIC COMPOSITIONS)

OR' is the residue of an alcohol R'OH in which R' comprises an (optionally substituted) C₇₋₃₀ cyclic, branched or linear, alkyl, alkenyl, aryl or alkyl-aryl group or a mixture thereof, and x and y are each in the range 1 - 3. The composition is useful as a curing agent for polyurethanes used in various applications.



92年8月8日 替換頁

申請日期 90年 3

案號：90100107

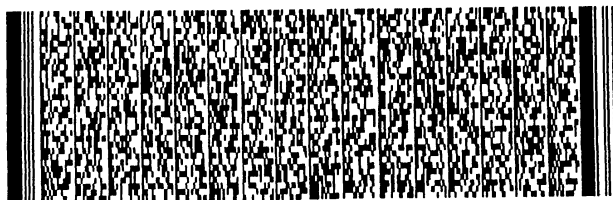
類別：C08G 18/22, 18/64, C07F 7/00, B01J 31/22

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

574243

一、 發明名稱	中文	有機金屬組合物
	英文	ORGANOMETALLIC COMPOSITIONS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 馬汀 格雷姆 帕翠吉 2. 約翰 利德蘭 3. 布魯諾 費德瑞克 史坦哲
	姓名 (英文)	1. MARTIN GRAHAM PARTRIDGE 2. JOHN RIDLAND 3. BRUNO FREDERIC STENGEL
	國籍	1. 英國 2. 英國 3. 法國
	住、居所	1. 英國 克利夫蘭郡伊格斯克利夫市平伍德路26號 2. 英國 康堤杜漢郡杜漢市奧特蘭大道12號 3. 英國 達靈頓市史丹卓路79號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 英商強生麥特公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. JOHNSON MATTHEY PLC
	國籍	1. 英國
	住、居所 (事務所)	1. 英國 倫敦市崔法高廣場卡斯伯街2-4號
	代表人 姓名 (中文)	1. 莎拉 希拉蕊 瑪格麗特 吉伯森
	代表人 姓名 (英文)	1. SARA HILLARY MARGARET GIBSON



五、發明說明 (15)

2.5 莫耳過量之EtAcAc的產物--雙(乙基乙醯乙酸)二(2, 4, 4-三甲基-1-戊氧基)鈦係為紅色移動性液體, 具有58°C之閃燃點。

實施例4 對照例

使用148克異丁醇置換2-乙基己醇以重複實施例2, 產生雙(乙基乙醯乙酸)二(2, 2-二甲基-1-乙基氧)鈦。形成之產物係為澄清之橙色/紅色移動性液體, 具有56°C之閃燃點。

實施例5 對照例

於反應器中置入283克之鈦酸四(正丙)酯。於攪拌下添加EtAcAc(260克)。所置換之醇(139克, 正丙醇)藉蒸發移除, 直至得到固定重量, 留下橙黃色之液體雙(乙基乙醯乙酸)二(正丙氧基)鈦。添加325克EtAcAc, 形成之產物係為澄清橙色/紅色液體, 具有46°C閃燃點。

實施例6 對照例

325克EtAcAc於426克預複合物A中, 形成之產物係為澄清橙色/紅色液體, 閃燃點係為49°C。

實施例7 含有本發明複合物之多異氰酸酯的黏度對照

藉著製備數種包含100重量份數多異氰酸酯基(Huntsman ICI Polyurethanes所售之SUPRASEC DNR)及所示量之實施例2-6所製備之試樣的組合物而評估。每一種組合物皆含有相同濃度之複合物。該組合物隨之儲存於45°C, 黏度於各種間隔--最多85日--下使用Brookfield DV-II可程式化黏度計測試(使用Brookfield Operating Instructions



1. 一種有機金屬組合物，包含一複合物，其含有至少一種具有通式 $M(\text{ROAcAc})_x(\text{OR}')_y$ 之金屬原酸酯，其中
 - (a) M係選自鈦、鋯、及鉛；
 - (b) ROAcAc係表示醇ROH與乙醯乙酸之酯，其中R係包括一(視情況經取代) C_{1-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物；
 - (c) OR'係為醇R'OH之殘基，其中R'係包括一(視情況經取代) C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物，且
 - (d) x及y各介於1-3範圍內且 $x+y=4$ 。
2. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中R係包括一視情況經取代之 C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。
3. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中R係包括一視情況經取代之 C_{1-6} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中R'係包括一視情況經取代之 C_{7-18} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。
5. 如申請專利範圍第4項之有機金屬組合物，其中R係包括一視情況經取代之 C_{7-12} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。
6. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中R'及R係含有至少一個溴、氯或氟原子。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中M係為鈦，而該組合物中鈦相對於乙醯基乙酸酯之莫耳比係介於1:2.5至1:10之範圍內。

8. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中M係為鉛或鋅，而該組合物中M相對於乙醯基乙酸酯之莫耳比係介於1:4至1:10之範圍內。

9. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其中該組合物係包含游離乙醯基乙酸酯。

10. 如申請專利範圍第9項之有機金屬組合物，其中該游離乙醯基乙酸酯含量係每莫耳金屬有0.5-10莫耳游離酯。

11. 如申請專利範圍第10項之有機金屬組合物，其中該游離乙醯基乙酸酯含量係為每莫耳金屬1-5莫耳游離酯。

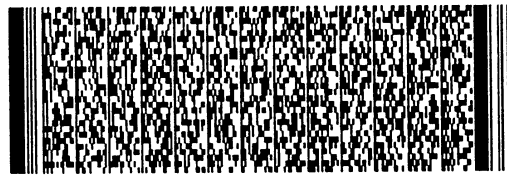
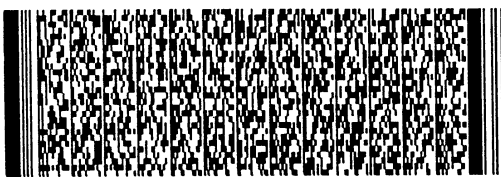
12. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其係藉著具有通式 $M(OR'')_2(ROAcAc)_x$ 之鈦、鋅或鉛化合物之 $R'OH$ 酯基轉移而製備，其中M係為Ti、Zr或Hf，且 R'' 係為經取代或不經取代環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物。

13. 如申請專利範圍第12項之有機金屬組合物，其中 R'' 係包括甲基、乙基、異丙基、正丙基、異丁基或正丁基。

14. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其具有高於 $50^\circ C$ 之閃燃點。

15. 一種製造如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物的方法，其包括以下步驟：

a) 混合金屬四醇鹽 $M(OR'')_4$ 與乙醯基乙酸酯 $ROAcAc$ ，



六、申請專利範圍

其中R及R"各選自(經取代或不經取代)之環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物，M係選自鈦、鉛或鋇，使得該混合物中含有每莫耳 $M(OR")_4$ 至少2莫耳之ROAcAc，

b) 自該混合物移除反應期間所形成之醇 $R"OH$ ；

c) 之後於該混合物中添加一醇 $R'OH$ ，其中R'包括一(視情況經取代) C_{7-30} 環狀、分枝鏈或直鏈烷基、烯基、芳基或烷基-芳基或其混合物；

d) 自該混合物移除反應期間所形成之醇 $R"OH$ ；及視情況進行

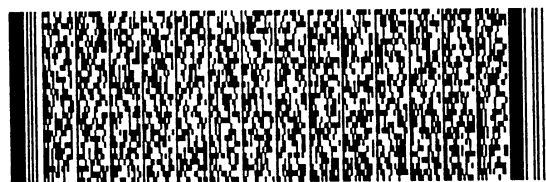
e) 添加附加量之ROAcAc，使得當M係為鈦時，該組合物中鈦相對於乙醯基乙酸酯總量之莫耳比介於1:2.5至1:10範圍內，且當M係為鉛或鋇時，組合物中M相對乙醯基乙酸酯總量之莫耳比係介於1:4至1:10範圍內。

16. 如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物，其係用於作為異氰酸酯組合物使用之固化劑。

17. 如申請專利範圍第15項之有機金屬組合物，其係用於塗料、複合材料、黏著劑、發泡物及熱塑性聚胺基甲酸酯中作為固化劑。

18. 一種可固化之混合物，其包含有機異氰酸酯化合物或有機異氰酸酯化合物之混合物，及申請專利範圍第1-15項中任一項之有機金屬組合物。

19. 如申請專利範圍第18項之可固化混合物，其中該異氰酸酯化合物係為脂族或芳族二異氰酸酯、含有異氰酸酯



六、申請專利範圍

基、碳化二亞胺或尿酸亞胺基之經修飾多異氰酸酯、藉過量之二異氰酸酯或較高官能度之多異氰酸酯與多元醇進行反應所製得之具有異氰酸酯基末端的預聚物；水可乳化之有機多異氰酸酯或兩種或多種前述多異氰酸酯之混合物。

20. 如申請專利範圍第19項之可固化混合物，其中該異氰酸酯基係選自伸己基二異氰酸酯、間-及/或對-伸苯基二異氰酸酯、甲苯-2,4-或甲苯-2,6-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、氯伸苯基-2,4-二異氰酸酯、-1,5-二異氰酸酯、聯苯-4,4'-二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯基-3,3'-二甲基-聯苯、3-甲基二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯及二苯基醚二異氰酸酯、環己烷-2,4-及/或-2,3-二異氰酸酯、1-甲基環己基-2,4-及/或-2,6-二異氰酸酯、雙(異氰酸根絡己基)甲烷、2,4,6-三異氰酸根絡甲苯及2,4,4-三-異氰酸根絡二苯基醚。

21. 一種木質纖維素體，包含一木質纖維素材料，及一多異氰酸酯組合物，其含有如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物。

22. 一種製備木質纖維素體之方法，其包括以下步驟

a) 使木質纖維素材料與含有如申請專利範圍第1項之有機金屬組合物的多異氰酸酯組合物接觸，及

b) 之後使該材料黏合。

