



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015096 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200980115653. 1

(22) 申请日 2009. 04. 18

(30) 优先权数据

102008021980. 0 2008. 05. 02 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/002849 2009. 04. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/132784 DE 2009. 11. 05

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J·克劳泽 S·赖特 S·林德纳

A·施密特 K·尤尔克沙特

M·许尔曼 G·布拉德特梅勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

B01J 23/14 (2006. 01)

B01J 31/00 (2006. 01)

C08G 18/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 899948 , 1960. 10. 03, 说明书第1页第70行至第4页第50行.

EP 0890576 A2, 1999. 01. 13, 说明书实施例.

CN 87102399 A, 1987. 10. 07, 说明书实施例.

CN 1204553 A, 1999. 01. 13, 说明书实施例.

审查员 樊培伟

权利要求书2页 说明书20页

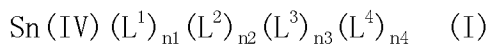
(54) 发明名称

催化剂及其在聚氨酯制备中的用途

(57) 摘要

本发明涉及新型催化剂及其制备, 以及还涉及其在生产多异氰酸酯加聚产物中优选的用途。

1. 用于制备多异氰酸酯加聚产物的方法,其中在潜催化剂(c)和任选的不同于(c)的另外的催化剂和/或活化剂存在下,在加入任选的发泡剂、任选的填料和/或纤维材料和任选的辅助物质和/或添加剂情况下,让多异氰酸酯(a)与NCO-反应性化合物(b)反应,特征在于作为潜催化剂,使用的是式I的四价单核锡化合物或者基于其的四价多核锡化合物,该四价单核锡化合物具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



其中 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 是 0 或者 1, 和 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 是一价、二价、三价或者四价配体;

所述多核锡化合物中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

$-\text{X}-\text{Y}$

其中 $\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

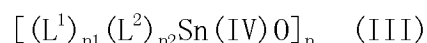
$\text{Y}=-\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4})=\text{NR2}$

其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基,或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环;并且其中其余的配体彼此独立地是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、 R2 或者 XR2 ,

其中所述锡化合物的各配体彼此独立地仅经由非碳原子键合到锡上。

2. 式 III 的双核或者更多核四价锡化合物, 其中每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



其中 $n1$ 、 $n2$ 是 0 或者 1, n 大于或者等于 2, 和 L^1 、 L^2 是一价或者二价配体;

其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

$-\text{X}-\text{Y}$

其中 $\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

$\text{Y}=-\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4})=\text{NR2}$

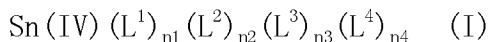
其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环;并且其中其余的配体是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、 R2 或者 XR2 ,

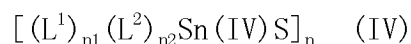
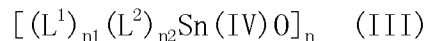
其中所述锡化合物的各配体彼此独立地仅经由非碳原子键合到锡上。

3. 用于制备权利要求 2 的式 III 的双核或者更多核四价锡化合物的方法, 其中所述双核或者更多核四价锡化合物的每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体, 特征在于它们是由相应的单核或者多核锡(II) 化合物通过氧化同时低聚合来制备的, 或者是由相应的单核或者多核 Sn(IV) 化合物经由配体交换来制备的。

4. 潜催化剂,其是由式 I 的四价单核锡化合物组成的,该式 I 的四价单核锡化合物具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮原子的配体,或者该潜催化剂是由式 III 或者 IV 的双核或者更多核四价锡化合物组成的,在每种情况中,式 III 或者 IV 的双核或者更多核锡化合物的每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



其中 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 是 0 或者 1, L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 是一价、二价、三价或者四价配体;



其中 $n1$ 、 $n2$ 是 0 或者 1, n 大于或者等于 2, 和 L^1 、 L^2 是一价或者二价配体,

其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:



其中 $\text{X}=\text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

$\text{Y}=-\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4})=\text{NR2}$

其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基,或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环;并且其中其余的配体彼此独立地是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、 R2 或者 XR2 ,

其中所述锡化合物的各配体彼此独立地仅经由非碳原子键合到锡上。

5. 权利要求 4 的潜催化剂用于制备多异氰酸酯加聚产物的用途。

催化剂及其在聚氨酯制备中的用途

[0001] 本发明涉及新型催化剂及其制备,以及还涉及其在生产多异氰酸酯加聚产物中的优选用途。

[0002] 聚氨酯长期以来是已知的,并且被用于诸多领域中。经常地,实际的聚氨酯反应必须使用催化剂来进行,因为否则该反应会进行得太慢,并且任选地产生具有差的机械性能的聚氨酯产物。在大部分情况中,在羟基成分和 NCO 成分之间的反应必须进行催化。在常用催化剂的情况中,分成含金属的和不含金属的催化剂。典型的常用催化剂是例如胺催化剂例如诸如 1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯 (DBU), 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO) 或者三乙醇胺。在含金属催化剂的情况中,通常涉及的是路易斯酸化合物,例如诸如二月桂酸二丁基锡,辛酸铅,辛酸锡,钛和锆配合物,以及镉化合物,铋化合物 (例如新癸酸铋) 和铁化合物。对该催化剂的一个要求是它尽可能仅仅以规定的方式催化多种多样的聚氨酯反应中的一种,例如诸如仅仅催化 OH 基团和 NCO 基团之间的反应。副反应 (例如诸如异氰酸酯的二聚或者三聚反应,脲基甲酸酯化反应,缩二脲化反应,水反应或者脲的形成) 在这一种反应过程中不应当被催化。该要求是一直存在的,目的是使得最佳的催化剂催化正确的所期望的反应 (例如仅仅是水反应),使得产生所限定的泡沫分布,或者在使用乙酸钾的情况中优选催化多异氰脲酸酯反应。但是,迄今为止,这里几乎没有任何的催化剂,其催化仅仅一种规定的反应。但是在聚氨酯制备中存在着多种反应可能性的情况中,这是令人非常期望的。特别令人感兴趣的不仅是这样的催化剂,其以规定的方式仅仅催化一种反应,而且还是这样的催化剂,其另外是选择性活性的,并且仅仅在某些条件下才催化反应。在这样的情况中,要提到可控催化剂。这些可控催化剂进而被细分为热的、光化学的或者光学的可控催化剂。通常就此而言,还要提到潜催化剂 (Latent Katalysator),并且在热的情况中要提到热潜催化剂 (thermolatent Katalysator)。这些催化剂在反应混合物达到某个温度之前是惰性的。高于该温度时,它们随后活化,优选突然活化。这些潜催化剂使得能具有长的贮存期和快速的脱模时间。

[0003] 迄今为止已知的和任选已使用的潜催化剂种类是由汞化合物组成的。它们的最主要代表物是苯基新癸酸汞 (Thorcat 535 和 Cocure 44)。该催化剂显示出潜性反应曲线,该催化剂开始时几乎是无活性的,并且只有在将该混合物缓慢加热到某个温度 (通常是 70°C 左右) 之后才变成瞬间活化的,该缓慢加热通常来源于 NCO 基团与 OH 基团的非催化性反应的放热。当使用这种催化剂时,能够以非常短的固化时间来达到非常长的开放时间 (Offenzeit)。这在下面的情况中是特别有利的:当必须排出大量的材料 (例如在必须填充大的模具时),并且反应必须在排料之后快速和由此经济地终止的情况。

[0004] 当使用潜催化剂时,如果进一步满足下面的条件,则它是特别有利的:

[0005] a) 催化剂量的增加加速了所述的反应,并且催化剂不失去其潜性。

[0006] b) 催化剂量的降低减慢了所述的反应,并且催化剂不失去其潜性。

[0007] c) 催化剂量、指数、混合比例、输出量和 / 或聚氨酯中硬链段比例的变化不损害该催化剂的潜性。

[0008] d) 在全部前述变化中,该催化剂提供了反应物几乎完全的转化,而没有留下发粘

的位置。

[0009] 其中可以看到,与常规的催化剂相比,潜催化剂的具体优点是由于随着温度降低它们的催化作用逐渐减小,因此它们例如在室温仅仅对最终的聚氨酯材料中的氨基甲酸酯基团的分裂起到了很少的加速作用。因此它们赋予了聚氨酯有利的长期使用性能。

[0010] 此外,当使用催化剂时,通常必须注意确保产物的物理性能尽可能地不受到不利影响。这也是为什么某些反应的有针对性催化作用是如此重要的原因。具体的在弹性体的制备中,特别是浇注弹性体的制备中,汞催化剂的使用是非常普遍的,因为它们是能够广泛使用的,不必与另外的催化剂进行组合,并且以非常有针对性地进行 OH 基团和 NCO 基团之间的反应。唯一(但是非常重要)的缺点是汞化合物高的毒性,因此已经进行了很大的努力来寻求汞催化剂的替代品。此外,这些化合物在某些工业(汽车工业,电子工业)中是禁止使用的。

[0011] W02005/058996 中给出了现有技术状况的概述。在这里描述了如何用钛和锆催化剂来进行工作。还提到了不同催化剂的诸多可能的组合。

[0012] 虽然毒性至少低于汞催化剂的系统(例如基于锡,锌,铋,钛或者锆的系统,以及脒和胺催化剂)是市场上已知的,但是它们迄今为止没有表现出汞化合物的健壮性和简单性。

[0013] 催化剂的特定组合使得凝胶反应基本上与固化反应分开地进行,因为许多这些催化剂仅仅是选择性起作用的。作为一个例子,将新癸酸铋(III)与新癸酸锌和新癸酸相组合。通常另外加入 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。虽然这种组合属于普遍公知的,但是不幸的是它不是广泛的和普遍可用的,例如 Thorcat 535(Thor Especialidades S. A.),并且此外易于受到配方波动的影响。这些催化剂的使用描述在 DE102004011348 中。此外的催化剂组合公开在 W02005/058996, US3714077, US4584362, US5011902, US5902835 和 US6590057 中。

[0014] 在市场上可购得的 AIR Product Chemicals Europe B. V. 的产品 DABCO DC-2 是由 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)和二乙酸二丁基锡组成的催化剂混合物。该混合物的缺点是胺是以立即活化的方式来起作用的。备选的系统是例如 POLYCAT SA-1/10(Air Product Chemicals Europe B. V.)。其是用酸封闭的 DABCO。虽然这种系统是热潜性的,但是由于它们在固化过程中差的催化作用,这种类型的系统是不能使用的;在这些系统存在时所生产的弹性体在反应结束时仍然是发粘的;也可以称作反应“饥饿(Verhungern)”。

[0015] 因此目标是提供系统和催化剂,使用其能够制备具有好的机械性能的多异氰酸酯加聚产物,并且其初始时提供了强烈延迟的反应,在该初始阶段之后,加速反应来产生最终的产物。该系统和催化剂另外应当没有有毒的重金属例如镉,汞和铅。

[0016] 这个目标令人惊讶地能够通过使用特定的 Sn(IV) 催化剂来实现。

[0017] 本发明提供一种具有好的机械性能的多异氰酸酯加聚产物,其能通过如下组分获得:

[0018] a) 多异氰酸酯,和

[0019] b) NCO-反应性化合物,

[0020] 在

[0021] c) 潜催化剂,和

[0022] d) 任选的不同于 c) 的另外的催化剂和 / 或活化剂存在下,

[0023] 在加入

[0024] e) 任选的发泡剂,

[0025] f) 任选的填料和 / 或纤维材料, 和

[0026] g) 任选的助剂和 / 或添加剂情况下,

[0027] 特征在于作为潜催化剂, 使用的是式 I 的四价单核锡化合物或者基于其的四价多核锡化合物, 该化合物具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:

[0028] $\text{Sn(IV)} (\text{L}^1)_{n1} (\text{L}^2)_{n2} (\text{L}^3)_{n3} (\text{L}^4)_{n4}$ (I)

[0029] 其中 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 是 0 或者 1, 且 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 是一价、二价、三价或者四价配体;

[0030] 其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

[0031] $-\text{X}-\text{Y}$

[0032] 其中 $\text{X} = \text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

[0033] $\text{Y} = -\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4}) = \text{NR2}$

[0034] 其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环; 并且其中其余的配体彼此独立地是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

[0035] 饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子 (Halogenide)、氢氧根 (Hydroxid)、酰胺残基 (Amidreste)、氧、硫、 R2 或者 XR2 , 特别优选氧、硫、烷氧离子 (Alkoholate)、硫醇离子 (Thiolate) 或者羧酸根 (Carboxylate)。

[0036] 本发明另外提供用于制备本发明的多异氰酸酯加聚产物的方法, 其中在潜催化剂 (c) 和任选的不同于 (c) 的另外的催化剂和 / 或活化剂存在下, 在加入任选的发泡剂、任选的填料和 / 或纤维材料和任选的辅助物质和 / 或添加剂情况下, 让多异氰酸酯 (a) 与 NCO- 反应性化合物 (b) 反应, 特征在于作为潜催化剂, 使用的是式 I 的四价单核锡化合物或者基于其的四价多核锡化合物, 该化合物具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:

[0037] $\text{Sn(IV)} (\text{L}^1)_{n1} (\text{L}^2)_{n2} (\text{L}^3)_{n3} (\text{L}^4)_{n4}$ (I)

[0038] 其中 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 是 0 或者 1, 和 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 是一价、二价、三价或者四价配体;

[0039] 其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

[0040] $-\text{X}-\text{Y}$

[0041] 其中 $\text{X} = \text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

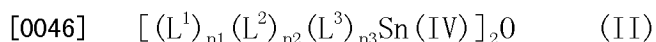
[0042] $\text{Y} = -\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4}) = \text{NR2}$

[0043] 其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环; 并且其中其余的配体彼此独立地是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

[0044] 饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被

取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、R2 或者 XR2, 特别优选氧, 硫, 烷氧离子, 硫醇离子或者羧酸根。

[0045] 本发明另外提供式 II 的双核四价锡化合物, 其中每个 Sn 原子含有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



[0047] 其中 n1、n2 是 0 或者 1, 且 L¹、L²、L³ 是一价、二价或三价配体;

[0048] 其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

[0049] -X-Y

[0050] 其中 X = O、S、OC(O)、OC(S)、O(O)S(O)O、O(O)S(O),

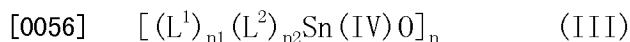
[0051] Y = -R1-N(R2)(R3) 或者 -R1-C(R4) = NR2

[0052] 其中 R1、R2、R3、R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 或者 R2、R3、R4 彼此独立地是氢、R1-X, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环; 并且其中其余的配体是 -X-Y, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

[0053] 饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、R2 或者 XR2, 特别优选氧, 硫, 烷氧离子, 硫醇离子或者羧酸根。

[0054] 本发明另外提供一种制备本发明的式 II 的双核四价锡化合物的方法, 该化合物每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体, 特征在于它们是由相应的单核或者多核 Sn(IV) 化合物经由配体交换来制备的。

[0055] 本发明另外提供式 III 的双核或者更多核四价锡化合物, 其中每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



[0057] 其中 n1、n2 是 0 或者 1, n 大于或者等于 2, 和 L¹、L² 是一价或者二价配体;

[0058] 其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:

[0059] -X-Y

[0060] 其中 X = O、S、OC(O)、OC(S)、O(O)S(O)O、O(O)S(O),

[0061] Y = -R1-N(R2)(R3) 或者 -R1-C(R4) = NR2

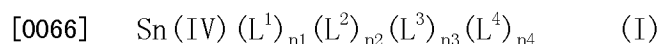
[0062] 其中 R1、R2、R3、R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 或者 R2、R3、R4 彼此独立地是氢、R1-X, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环; 并且其中其余的配体是 -X-Y, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

[0063] 饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、酰胺残基、氧、硫、R2 或者 XR2, 特别优选氧, 硫, 烷氧离子, 硫醇离子或者羧酸根。

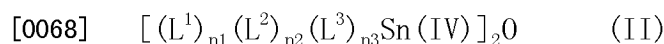
[0064] 本发明另外提供一种制备本发明的式 III 的双核或者更多核四价锡化合物的方法, 在该化合物中每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体, 特征在于它们是由相应的单核或者多核锡(II) 化合物, 通过氧化, 同时低聚合来制备的, 或者是由相应的单核或者多核 Sn(IV) 化合物, 经由配体交换来制备

的。氧化优选是用氧 / 空气或者用过氧化物来进行的。

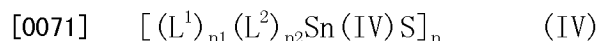
[0065] 本发明另外提供一种潜催化剂,其是由式 I 的四价单核锡化合物组成的,该式 I 的四价单核锡化合物具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体,或者该潜催化剂是由式 II、III 或者 IV 的双核或者更多核四价锡化合物组成的,式 II、III 或者 IV 的双核或者更多核锡化合物的每个 Sn 原子具有至少一个经由至少一个氧原子或者硫原子键合的含有至少一个氮的配体:



[0067] 其中 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 是 0 或者 1, L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 是一价、二价、三价或者四价配体;



[0069] 其中 $n1$ 、 $n2$ 是 0 或者 1, 和 L^1 、 L^2 、 L^3 是一价、二价或者三价配体;



[0072] 其中 $n1$ 、 $n2$ 是 0 或者 1, n 大于或者等于 2, 和 L^1 、 L^2 是一价或者二价配体,

[0073] 其中每个 Sn 原子的至少一个配体具有下面的含义:



[0075] 其中 $\text{X} = \text{O}$ 、 S 、 $\text{OC}(\text{O})$ 、 $\text{OC}(\text{S})$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})$,

[0076] $\text{Y} = -\text{R1}-\text{N}(\text{R2})(\text{R3})$ 或者 $-\text{R1}-\text{C}(\text{R4}) = \text{NR2}$

[0077] 其中 R1 、 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基,或者 R2 、 R3 、 R4 彼此独立地是氢、 $\text{R1}-\text{X}$, 或者 R2 和 R3 或者 R2 和 R1 或者 R3 和 R1 或者 R4 和 R1 或者 R4 和 R2 形成环;并且其中其余的配体彼此独立地是 $-\text{X}-\text{Y}$, 其具有前述含义或者具有下面的含义:

[0078] 饱和的或者不饱和的、环状的或者无环的、支化的或者未支化的、取代的或者未被取代的、任选地被杂原子间断的烃残基, 卤离子、氢氧根、氨基残基 (Amidrest)、氧、硫、 R2 或者 XR2 , 特别优选氧, 硫, 烷氧离子, 硫醇离子或者羧酸根。

[0079] 制备式 I 和式 IV 化合物的方法可以在: A. A. Selina, S. S. Karlov, E. Kh. Lermontova, G. S. Zaitseva, Chem. Heterocycl. Comp. 2007, 43, 813, R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, Indian J. Chem. 1967, 5, 643, 和其中所引用的文献等中找到。

[0080] 由前述锡 (IV) 化合物组成的潜催化剂优选用于多异氰酸酯加聚化合物, 特别是聚氨酯的制备中。

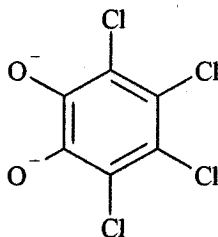
[0081] 在配体不同于所述的特定配体的情况中, 已知的来自锡化学的配体是可以考虑的。这些配体可以彼此独立地部分或全部经由碳键合到锡上 (有机锡化合物或者锡有机基)。直接键合到锡上的烃残基优选是饱和的烷基残基, 其具有 1-30 个碳原子, 特别优选具有 1-8 个碳原子。该配体还可以彼此独立地仅经由非碳原子键合到锡上 (无机锡化合物)。该无机锡化合物 (也就是说, 不具有锡-碳键的锡化合物) 因为它们更低的毒性而是优选的。

[0082] 在配体不同于所述的特定配体的情况中, 优选考虑的是氧桥键, 氢氧根, 烷氧离子, 羧酸根, 硫醇离子 (在每种情况中优选具有 1-30 个碳原子, 特别优选具有 1-12 个碳原子) 和卤离子 (优选氯离子和溴离子); 在特别优选的方式中, 配体在锡上的键合是经由氧来完成的, 例如作为氧桥键, 作为氢氧根或者处于烷氧基基团 (烷氧离子) 的形式或者作为

羧酸根。

[0083] 优选的烷氧离子配体是 MeO^- , EtO^- , PrO^- , iPrO^- , BuO^- , tBuO^- , PhO^- 和 :

[0084]



[0085] Me = 甲基 -, Et = 乙基 -, Pr = 丙基 -, iPr = 异丙基 -, Bu = 正丁基 -, tBu = 叔丁基, Ph = 苯基残基

[0086] 优选的羧酸根配体是甲酸根, 乙酸根, 丙酸根, 丁酸根, 戊酸根, 己酸根, 乙基己酸根, 月桂酸根, 乳酸根和苯甲酸根 ; 特别优选的是乙基己酸根, 月桂酸根和苯甲酸根。

[0087] 作为通常已知的, 该锡化合物具有低聚倾向, 因此通常存在着多核锡化合物或者单核和多核锡化合物的混合物。在该多核锡化合物中, 锡原子优选彼此经由氧原子键合。

[0088] 典型的低聚配合物 (多核锡化合物) 例如是通过锡原子经由氧或者硫缩合来形成的, 例如 $[\text{OSn}(\text{O}-\text{R}_1-\text{N}(\text{R}_2)-\text{R}_1-\text{O})]_n$, 其中 $n > 1$ 。在低的低聚程度时, 通常形成环状低聚物 ; 在更高的低聚程度时, 通常形成具有 OH 端基的线型低聚物。

[0089] 在特定的配体 $-\text{X}-\text{Y}$ 的情况中, X 优选表示氧, 硫或者 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 。

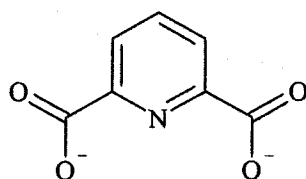
[0090] 在特定的配体 $-\text{X}-\text{Y}$ 的情况中, 优选的是这样的配体, 其中 X 是氧, 硫或者 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。

[0091] 在配体 $-\text{X}-\text{Y}$ 的情况中, 优选的是这样的配体, 其中 X 是硫或者氧, Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ 或者 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 并且 R 优选是 Me , Et , Bu , tBu , Pr , iPr 或者 Ph 。

[0092] 在配体 $-\text{X}-\text{Y}$ 的情况中, 优选的是这样的配体, 其中 X 是 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 和 Y 是 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$, 其中 R 优选是 Me , Et , Bu , tBu , Pr , iPr 或者 Ph 。

[0093] 优选的, 作为特定的配体的还是 :

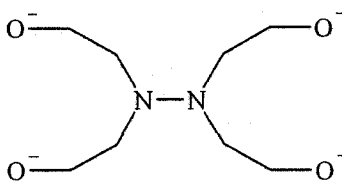
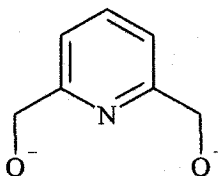
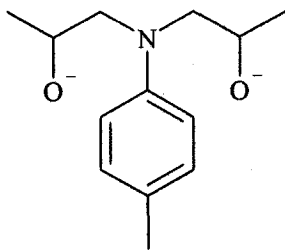
[0094]



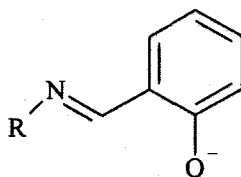
[0095] 优选的特定配体 $-\text{X}-\text{Y}$ 是 :

[0096] $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-$, $\text{Bu}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{PhN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{PhN}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{HN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]_2$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$, $\text{HN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-]_2$, $\text{MeN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]_2$, $\text{BuN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]_2$, $\text{PhN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]_2$, $\text{MeN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-]_2$, $\text{BuN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-]_2$, $\text{PhN}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-]_2$, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]_3$, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{O}^-]_3$,

[0097]



[0098]



[0099] 在一种优选的变化中,该锡化合物是由 $(R'O)(R''O)Sn \begin{matrix} R2 \\ | \\ (X-R1-N-R1-X) \end{matrix}$ 组成的,其中 $X = O, S, OC(O)$, 优选 O 和 $OC(O)$, 特别优选 O , 其中残基 R' 和 R'' 可以相同或者不同。两个残基 $R1$ 可以不同或者相同,并且具有前述的含义。残基 $R2$ 具有前述含义。在一种特别优选的实施方案中,残基 R' 和 R'' 是相同的,两个残基 $R1$ 同样也是相同的。残基 R' 和 R'' 以及 $R2$ 优选是烷基残基。残基 $R1$ 优选是 $-(CH_2)_n-$, 其中 n 是优选 2。 $R2$ 和 R' 以及 R'' 优选是甲基,丁基,丙基或者异丙基。还可以用氧原子替代残基 $R'O$ 和 $R''O$, 在该情况中因此获得了经由两个氧桥键连接的双核锡化合物。这是已经描述的 $n > 1$ 的低聚锡(IV)化合物 $[OSn(O-R1-N(R2)-R1-O)]_n$ 特殊的情况。

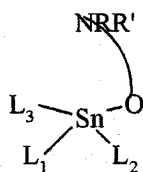
[0100] 在其中锡化合物含有带游离 OH 残基的配体的情况中,催化剂可以在多异氰酸酯加聚反应过程中嵌入到产物中。嵌入还可以经由配体的游离 NH 基团或者 NH_2 基团来进行。这些可嵌入性催化剂的一个特别的优点是它们强烈降低的雾浊行为,这特别在其中聚氨酯被用于汽车乘客舱的情况中是重要的。

[0101] 下面的式 Ia 到 Ij 描述了所用的潜催化剂的一些工作实例。

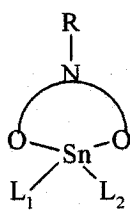
[0102] 式 Ia 到 Ij:

[0103]

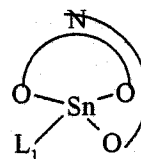
(a)



(b)

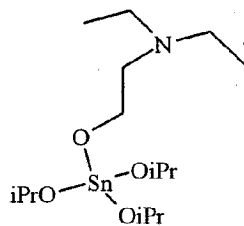


(c)

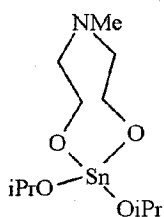


[0104]

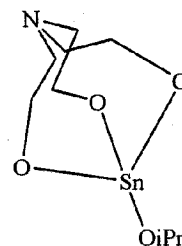
(d)



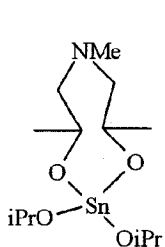
(e)



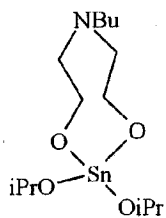
(f)



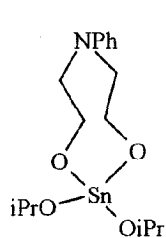
(g)



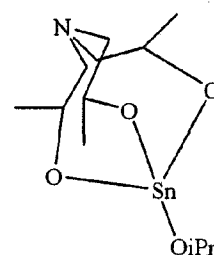
(h)



(i)



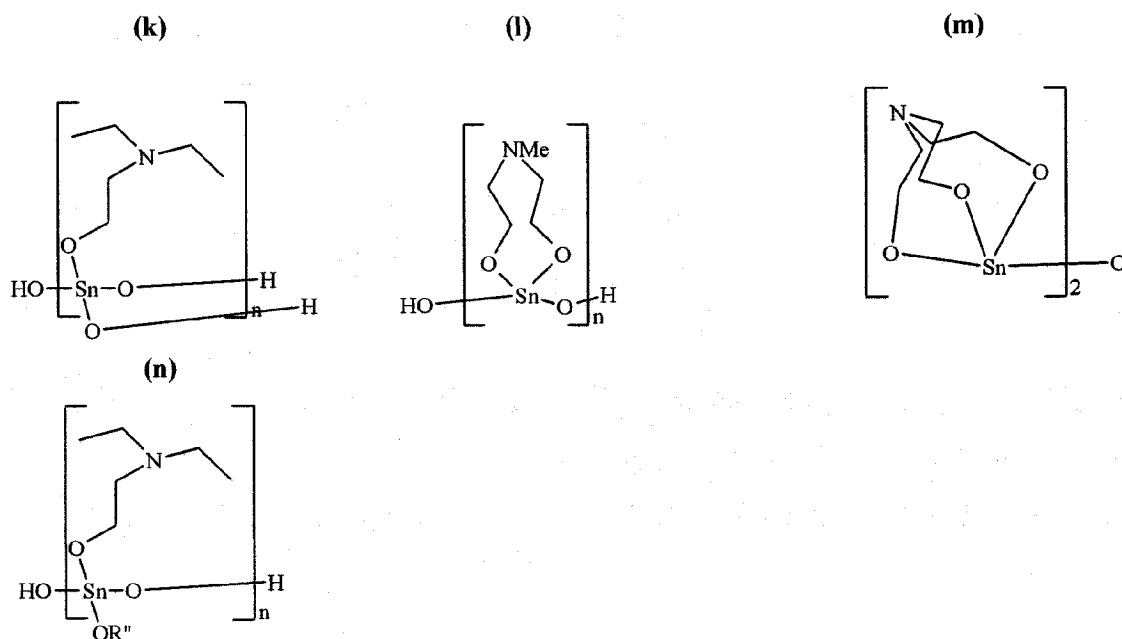
(j)



[0105] 式 Ik 到 In 表示了低聚（例如二聚）化合物。这些低聚物的一个优点是它们强烈降低的蒸气压。这在例如用这些化合物来制备聚氨酯的情况下产生了低的雾浊值 (Foggingwert)。低的雾浊值是非常重要的,特别是在其中聚氨酯用于汽车工业中更是如此。

[0106] 式 Ik 到 In :

[0107]



[0108] 处于溶解形式时,锡上的配体它们本身能够互换或者能够与溶剂(配位溶剂)互换,并且形成另外的交替桥联的或者缩合的结构,其具有更高的或者偏离的锡核含量,如锡化学中已知的那样。这是一种动态平衡。

[0109] 该潜催化剂可以与现有技术中已知的另外的催化剂/活化剂组合;例如含钛,锆,铋,锡(II)和/或铁的催化剂,如例如W02005/058996所述的那些催化剂。

[0110] 同样可能的是加入胺或者脒。此外,在多异氰酸酯加聚反应过程中,酸性化合物(例如诸如2-乙基己酸或者醇)也可以加入来控制反应。

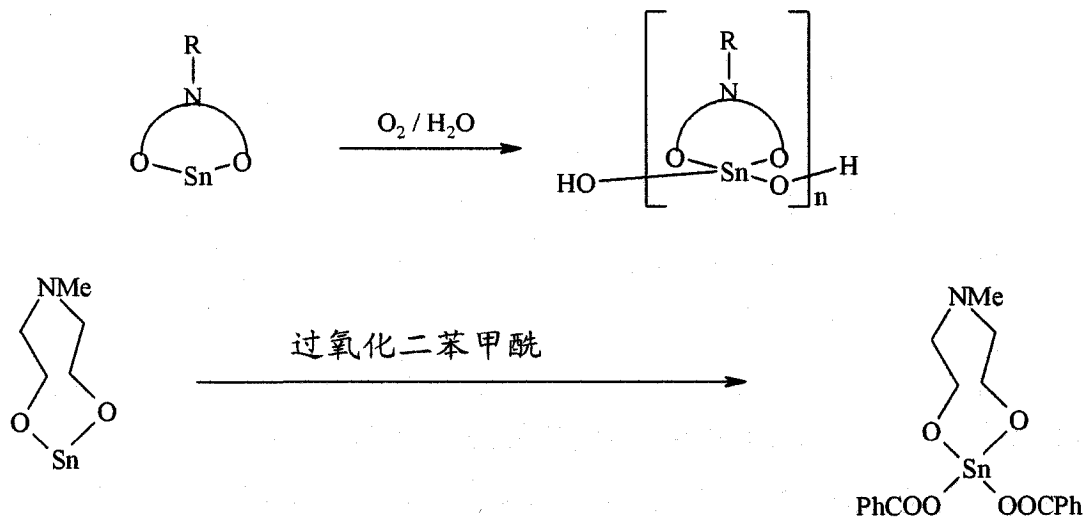
[0111] 在一种优选的变化中,将潜催化剂经由NCO-反应性化合物或者在溶剂中加入到反应混合物中。同样可以想到的是经由异氰酸酯成分计量加入。

[0112] 制备实施例:

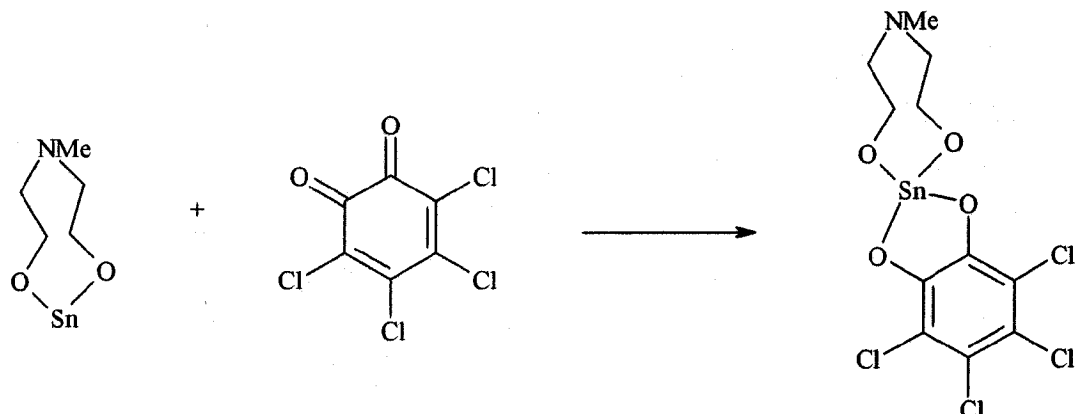
[0113] 用于锡(IV)化合物的不同制备方法尤其描述在:A. A. Selina, S. S. Karlov, E. Kh. Lermontova, G. S. Zaitseva, Chem. Heterocycl. Comp. 2007, 43, 813, R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, Indian J. Chem. 1967, 5, 643, 和其中所引用的文献等中。

[0114] 该锡(IV)化合物是通过氧化相应的Sn(II)化合物来获得的。

[0115]



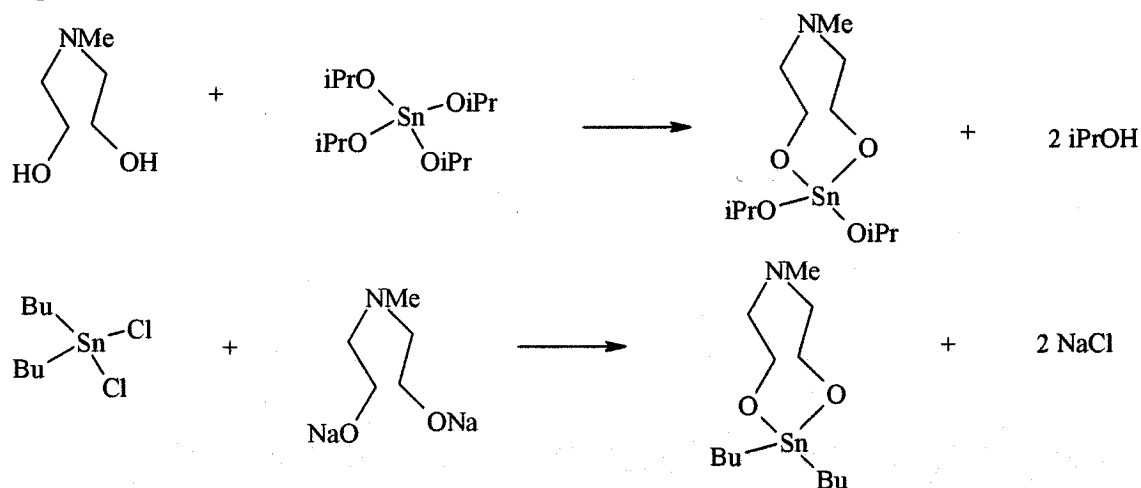
[0116]



[0117] 该锡 (II) 化合物还可以用卤素 (优选氯和溴) 氧化, 来产生相应的二卤锡 (IV) 化合物。

[0118] 此外, 该锡 (IV) 化合物能经由配体交换来获得。例如 $\text{Sn}(\text{OR})_4$ (R = 烷基或者 $\text{Sn}(\text{Hal})_4$, Hal = Cl , Br 或者 I) 与 H-X-Y 或者 M-X-Y (其中 X 和 Y 具有前述含义, M 表示钠, 锂或者钾) 反应。

[0119]



[0120] 用于制备多异氰酸酯加聚化合物, 特别是聚氨酯的合适的多异氰酸酯 (a) 是有机脂肪族, 脂环族, 芳香族或者杂环多异氰酸酯, 每个分子具有至少两个异氰酸酯基团以及其混合物, 其是本领域技术人员已知的。合适的脂肪族和脂环族多异氰酸酯的例子是二异氰酸酯或者三异氰酸酯, 例如诸如丁烷二异氰酸酯, 戊烷二异氰酸酯, 己烷二异氰酸酯 (六亚甲基二异氰酸酯, HDI), 4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯 (三异氰酸根合壬烷, TIN), 和环状系统, 例如诸如 4,4'-亚甲基-双(环己基异氰酸酯), 3,5,5-三甲基-1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI), 以及 ω . ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷 (H_6XDI)。作为芳香族多异氰酸酯, 例如可以使用 1,5-萘二异氰酸酯, 二异氰酸根合二苯基甲烷 (2,2'-, 2,4'-和 4,4'-MDI 或者其混合物), 二异氰酸根合甲基苯 (2,4-和 2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯, TDI) 和这两种异构体的工业混合物以及 1,3-双(异氰酸根合甲基)苯 (XDI)。此外可以使用 TODI (3,3'-二甲基-4,4'-联苯基二异氰酸酯), PPDI (1,4-对亚苯基二异氰酸酯) 和 CHDI (环己基二异氰酸酯)。

[0121] 但是, 除了这些之外, 同样已知的是还可以使用带有碳二亚胺, 脲酮亚胺

(Uretonimin-), 脲二酮, 脲基甲酸酯, 缩二脲和 / 或异氰脲酸酯结构的前述有机脂肪族, 脂环族, 芳香族或者杂环多异氰酸酯的后续产物, 以及这样的预聚物, 该预聚物是通过将多异氰酸酯用带有对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物转化来获得的。

[0122] 该多异氰酸酯成分 (a) 可以存在于合适的溶剂中。合适的溶剂是这些, 其表现出足够的多异氰酸酯成分溶解性, 并且不含对异氰酸酯呈反应性的基团。这样的溶剂的例子是丙酮, 甲乙酮, 环己酮, 甲基异丁基酮, 甲基异戊基酮, 二异丁基酮, 乙酸乙酯, 醋酸正丁酯, 乙二醇二乙酸酯, 丁内酯, 碳酸二乙酯, 碳酸丙二醇酯, 碳酸乙二醇酯, N, N- 二甲基甲酰胺, N, N- 二甲基乙酰胺, N- 甲基吡咯烷酮, N- 乙基吡咯烷酮, 甲缩醛, 乙缩醛, 丁缩醛, 1,3- 二噁烷, 甘油缩甲醛, 苯, 甲苯, 正己烷, 环己烷, 溶剂石脑油, 2- 甲氧基丙基乙酸酯 (MPA)。

[0123] 该异氰酸酯成分此外可以包含常规的辅助物质和添加剂, 例如诸如流动改进剂 (例如碳酸乙二醇酯, 碳酸丙二醇酯, 二元酯, 柠檬酸酯), 稳定剂 (例如布朗斯台德酸和路易斯酸, 例如诸如盐酸, 磷酸, 苯甲酰氯, 有机矿物酸, 例如磷酸二丁酯, 此外是己二酸, 苹果酸, 琥珀酸, 葡萄糖 (Traubensäure) 或者柠檬酸), UV 保护剂 (例如 2,6- 二丁基 -4- 甲酚), 水解保护剂 (例如空间受阻碳二亚胺), 乳化剂以及催化剂 (例如三烷基胺, 二氮杂双环辛烷, 二辛酸锡, 二月桂酸二丁基锡, N- 烷基吗啉, 辛酸铅, 辛酸锌, 辛酸锡, 辛酸钙, 辛酸镁, 相应的环烷酸盐和对硝基酚盐和 / 或苯基新癸酸汞) 和填料 (例如白垩), 任选的染料 (该染料能够嵌入随后形成的聚氨酯 / 聚脲中, 其也具有泽维尔基洛夫 - 活性氢原子) 和 / 或着色颜料。

[0124] 作为 NCO- 反应性化合物 (b), 可以使用本领域技术人员已知的全部化合物, 该化合物表现出至少 1.5 的平均 OH 官能度或者 NH 官能度。它们可以是例如低分子量二醇 (例如 1,2- 乙二醇, 1,3- 和 1,2- 丙二醇, 1,4- 丁二醇), 三醇 (例如甘油, 三羟甲基丙烷) 和四醇 (例如季戊四醇), 短链多元胺, 以及更高分子量的多羟基化合物例如聚醚多元醇, 聚酯多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚硅氧烷多元醇, 多元胺和聚醚多元胺以及聚丁二烯多元醇。

[0125] 聚醚多元醇是以同样已知的方式, 通过合适的起始分子经历碱催化或者使用双金属氰化物化合物 (DMC 化合物) 烷氧基化来获得的。用于制备聚醚多元醇的合适的起始分子是例如简单的低分子量多元醇, 水, 具有至少两个 N-H 键的有机多元胺或者这样类型的起始分子任意的混合物。用于通过烷氧基化, 特别是根据 DMC 方法烷氧基化, 来制备聚醚多元醇的优选的起始分子特别是简单的多元醇, 例如乙二醇, 丙二醇 -1,3 和丁二醇 -1,4, 己二醇 -1,6, 新戊二醇, 2- 乙基己二醇 -1,3, 甘油, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 以及这样类型的多元醇与下面的示例性方式所示类型的二羧酸的带有羟基的低分子量酯, 或者这样类型的简单多元醇的低分子量乙氧基化产物或者丙氧基化产物, 或者改性的或者未改性的这样类型的醇任意的混合物。适于该烷氧基化的环氧烷尤其是环氧乙烷和 / 或环氧丙烷, 其可以在烷氧基化过程中以任意的次序或者以混合物来使用。

[0126] 聚酯多元醇可以以已知的方式, 通过低分子量多元羧酸衍生物 (例如诸如琥珀酸, 己二酸, 辛二酸, 壬二酸, 癸二酸, 十二烷酸, 四氢邻苯二甲酸酐, 六氢邻苯二甲酸酐, 四氯邻苯二甲酸酐, 桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐, 戊二酸酐, 马来酸, 马来酸酐, 富马酸, 二聚脂肪酸, 三聚脂肪酸, 邻苯二甲酸, 邻苯二甲酸酐, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 柠檬酸或者偏苯三酸) 与低分子量多元醇 (例如诸如乙二醇, 二甘醇, 新戊二醇, 己二醇, 丁二醇, 丙二醇,

甘油,三羟甲基丙烷,1,4- 羟基甲基环己烷,2- 甲基 -1,3- 丙二醇,丁烷三醇 -1,2,4,三甘醇,四甘醇,聚乙二醇,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇和聚丁二醇) 缩聚来制备,或者通过环状的羧酸酯例如 ϵ - 己内酯的开环聚合来制备。此外,羟基羧酸衍生物例如诸如乳酸,肉桂酸或者 ω - 羟基己酸也可以缩聚来产生聚酯多元醇。但是也可以使用油脂化学来源的聚酯多元醇。这种类型的聚酯多元醇可以例如如下来制备:用具有 1-12 个 C 原子的一种或多种醇来对包含至少部分烯属的不饱和脂肪酸的脂肪混合物的环氧化甘油三酸酯进行完全开环,随后部分酯交换该甘油三酸酯衍生物来产生烷基酯多元醇,该烷基 酯多元醇在烷基残基中具有 1-12 个 C 原子。

[0127] 合适的聚丙烯酸酯多元醇的制备同样是本领域技术人员已知的。它们获自带有羟基基团的烯属不饱和单体的自由基聚合或者获自带有羟基基团的烯属不饱和单体与任选的其它烯属不饱和的单体自由基共聚,该其它烯属不饱和的单体是例如诸如丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸 2- 乙基己酯,丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸异冰片酯,苯乙烯,丙烯酸,丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈。带有羟基的合适的烯属不饱和单体具体是丙烯酸 2- 羟乙酯,甲基丙烯酸 2- 羟乙酯,羟丙基 - 丙烯酸酯异构体混合物 (其获自环氧丙烷在丙烯酸上的加成) 以及羟丙基 - 甲基丙烯酸酯异构体混合物 (其获自环氧丙烷在甲基丙烯酸上的加成)。合适的自由基引发剂是选自下面的这些:偶氮化合物例如诸如偶氮二异丁腈 (AIBN),或者过氧化物例如诸如过氧化二叔丁基。

[0128] 成分 (b) 可以存在于合适的溶剂中。合适的溶剂是这些,其表现出足够的所述成分溶解性。这样的溶剂的例子是丙酮,甲乙酮,环己酮,甲基异丁基酮,甲基异戊基酮,二异丁基酮,乙酸乙酯,醋酸正丁酯,乙二醇二乙酸酯,丁内酯,碳酸二乙酯,碳酸丙二醇酯,碳酸乙二醇酯, N, N- 二甲基甲酰胺, N, N- 二甲基乙酰胺, N- 甲基吡咯烷酮, N- 乙基吡咯烷酮,甲缩醛,乙缩醛,丁缩醛,1,3- 二 噁 烷,甘油缩甲醛,苯,甲苯,正己烷,环己烷,溶剂石脑油,2- 甲氧基丙基乙酸酯 (MPA)。此外,该溶剂还可以带有对异氰酸酯呈反应性基团。这样的反应性溶剂的例子是这些,其带有至少 1.8 的平均官能度的对异氰酸酯呈反应性的基团。它们可以是例如低分子量二醇 (例如 1,2- 乙二醇,1,3- 和 1,2- 丙二醇,1,4- 丁二醇),三醇 (例如甘油,三羟甲基丙烷),以及低分子量二胺例如诸如聚天门冬胺酸酯。

[0129] 能够用作成分 (b) 的聚醚胺具体是二胺或者三胺。这样类型的化合物是例如在商标名 **Jeffamine®** 下由 Huntsman 销售的和由 BASF 作为聚醚胺销售的。

[0130] 作为交联剂成分或者链延长剂,通常使用短链多元醇或者多元胺。典型的链延长剂是二乙基甲苯二胺 (DETDA),4,4'- 亚甲基 - 双 (2,6- 二乙基) 苯胺 (MDEA),4,4'- 亚甲基 - 双 (2,6- 二异丙基) 苯胺 (MDIPA),4,4'- 亚甲基 - 双 (3- 氯 -2,6- 二乙基) 苯胺 (MCDEA),二甲基硫代甲苯二胺 (DMTDA, **Ethacure®** 300), N, N'- 二 (仲丁基) 氨基联苯基甲烷 (DBMDA, **Unilink®** 4200) 或者 N, N'- 二 - 仲丁基对亚苯基二胺 (**Unilink®** 4100),3,3'- 二氯 -4,4'- 二氨基二苯基甲烷 (MBOCA),三亚甲基二醇二对氨基苯甲酸酯 (Polacure740M)。也可以使用或者一并使用脂肪族胺链延长剂。1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,2,3- 丁二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇和 HQEE (对苯二酚 - 二 (β - 羟基乙基) 醚) 也可以使用。

[0131] 制备多异氰酸酯加聚产物的方法可以在常规的流动改进剂,稳定剂,UV 保护剂,催

化剂,水解保护剂,乳化剂,填料,任选的可嵌入染料(其也具有泽维尔基洛夫-活性氢原子)和/或着色颜料存在下进行。同样优选的是加入沸石。

[0132] 优选的助剂和添加剂是发泡剂,填料,白垩,炭黑或者沸石,阻燃剂,着色糊,水,抗菌剂,流动性改进剂,触变剂,表面改性剂和与多异氰酸酯加聚产物制备有关的阻聚剂。另外的辅助物质和添加剂包括消泡剂,乳化剂,发泡稳定剂和气孔调节剂。对其的一个综述包含在 G. Oertel, Polyurethane Handbook, 第 2 版, Carl Hanser Verlag, 慕尼黑, 1994, 第 3.4 章。

[0133] 典型的发泡剂是氟烃,戊烷,环戊烷,水和/或二氧化碳。

[0134] 该潜催化剂可以用于生产软质和硬质泡沫体,涂料,粘接剂和密封剂,半硬质泡沫体,整体泡沫体,喷涂弹性体和浇注弹性体,聚氨酯化学中的树脂和粘合剂,以及热塑性聚氨酯。

[0135] 此外,本发明的催化剂可以用于制备硅酮和聚酯。

[0136] 本发明将基于下面的实施例更详细地描述。

[0137] 实施例:

[0138] 实施例 1(潜催化剂 1 的制备):

[0139] 在 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ (关于其的制备,参见 A. Zschunke, C. Mügge, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1983, 13, 201) 的甲苯(0.18mol/l)溶液中,在 25°C 与大气接触 48h 来蒸发掉溶剂。首先沉淀出无色固体。在进一步蒸发过程中获得黄色的油。加入 100ml 甲苯,然后进行再次蒸发。加入另外的 100ml 甲苯,再次进行完全蒸发。将以此方式获得的油溶解在二氯甲烷中。在加入甲苯后,沉淀出熔点 > 250°C 的无色固体。

[0140] ^{119}Sn -NMR($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ 毛细管, 23°C, Me_4Sn 标准物): δ -450ppm

[0141] 元素分析[重量%]显示:C22.6;H4.7;N5.2;Sn45

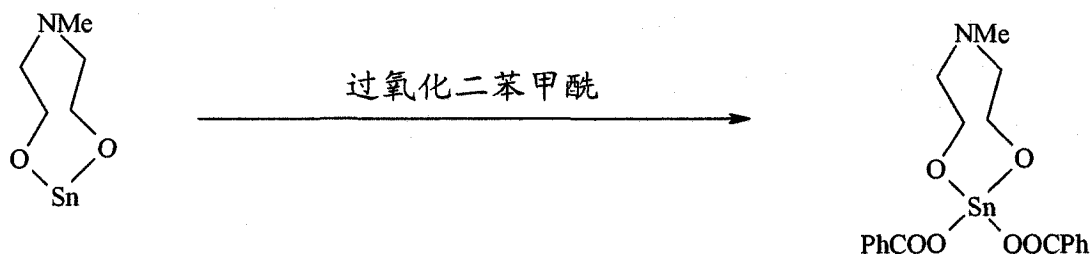
[0142] 化合物 1 为 $\text{HO}[\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMeO}]_n\text{H}$ ($n = 1-2$)。

[0143] 实施例 2(潜催化剂 2 的制备):

[0144] 将 2.35g 的 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ 在 100ml 二氯甲烷中的溶液在室温与 2.42g 的过氧化二苯甲酰(溶解在 50ml 的 CH_2Cl_2 中)反应。搅拌 3 小时,随后真空除溶剂。由 CHCl_3 重结晶得到 4.16g 的化合物 2。

[0145] 化合物 2:

[0146]



[0147] ^{119}Sn -NMR(CDCl_3 , 28°C, Me_4Sn 标准物): δ -656ppm

[0148] 元素分析[重量%](计算)显示:C(47.73)46.1;H(4.43)4.5;N(2.93)2.8

[0149] 聚氨酯(PUR)制备中浇注时间(贮存期(Topfzeit))和脱模时间的定义:

[0150] 浇注时间(贮存期)是这样的时间,在该时间之后,当浇注到平的钢板上时,由于

粘度的明显升高, PUR 反应混合物明显改变了它的流动行为。

[0151] 脱模时间是这样的时间, 在该时间之后, PUR 测试样品能够用手从钢筒中压出, 而不变形。

[0152] 实施例 3(使用催化剂 1 的 PUR 制备) :

[0153] 将 400g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mgKOH/g), 60g 的 1,4- 丁二醇和 0.38g (0.047 重量%) 的催化剂 1 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 60℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil 2000)。取出测试样品。

[0154] 实施例 4(使用催化剂 2 的 PUR 制备) :

[0155] 将 400g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScienceAG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 60g 的 1,4- 丁二醇和 0.32g (0.04 重量%) 的催化剂 2 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 60℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil2000)。取出测试样品。

[0156] 对比例 5(使用 Thorcat 535 (80 % 苯基新癸酸 Hg, 20 % 的新癸酸 ;Thor Especialidades S. A.) 作为催化剂) :

[0157] 将 400g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO) 与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 60g 的 1,4- 丁二醇和 0.56g (0.07 重量%) 的 Thorcat 535 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 60℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil2000)。

[0158] 对比例 6(使用 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO) 作为催化剂) :

[0159] 将 400g 的 Desmodur MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO) 与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 60g 的 1,4- 丁二醇和 0.20g (0.025 重量%) 的 DABCO 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 60℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil 2000)。

[0160] 对比例 7(使用 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ 作为催化剂) :

[0161] 将 400g 的 Desmodur MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 60g 的 1,4- 丁二醇和 0.016g (0.002 重量%) 的 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 60℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil 2000)。

[0162] 对比例 8(使用 DBTL(二月桂酸二丁基锡)作为催化剂):

[0163] 将 400g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO)与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),60g 的 1,4-丁二醇和 0.02g(0.0025 重量%)的 DBTL 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 60℃,并且具有脱模剂(Indrosil 2000)。

[0164] 对比例 9(使用 DBTL 和 N-甲基二乙醇胺(1:1)作为催化剂):

[0165] 将 400g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO)与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),60g 的 1,4-丁二醇和 0.032g(0.004 重量%)的 DBTL 和 N-甲基乙醇胺(1:1)在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 60℃,并且具有脱模剂(Indrosil 2000)。

[0166] 对比例 10(使用 DABCO DC-2(AirProduct Chemicals Europe B.V.)作为催化剂):

[0167] 将 400g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO)与 340g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 BayerMaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),60g 的 1,4-丁二醇和 0.016g(0.002 重量%)的 DABCO DC-2 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 60℃,并且具有脱模剂(Indrosil2000)。

[0168] 表 1:

[0169]

	催化剂 [重量%]	浇注时间 [s]	脱模时间 [min]	肖氏 A 硬度
实施例 3	0.047	190	11	91
实施例 4	0.04	200	9	91
对比例 5	0.07	190	24	92
对比例 6	0.004	200	23	92
对比例 7	0.002	180	18	92
对比例 8	0.0025	190	22	92
对比例 9	0.004	185	21	93
对比例 10	0.002	190	23	93

[0170] 该硬度是在室温 72h 之后,根据 DIN 53505 来测量的。

[0171] 从本发明实施例中所收集的数据可以看出,在非常长的浇注时间的情况中,获得极短的脱模时间。

[0172] 在对比例 5 中使用了一种常用的和常规的汞催化剂,在对比例 6 中使用了典型的基于叔胺的催化剂,在对比例 7 中使用了锡(II)催化剂,在对比例 8 中使用了典型的锡(IV)催化剂,在对比例 9 中使用了对比例 8 的催化剂与胺的组合,在对比例 10 中使用了带

有 DABCO 配体的锡 (IV) 催化剂。

[0173] 对比例 11(无催化剂):

[0174] 将 38.1g 的 **Desmodur**[®] N3390BA (HDI 多异氰酸酯, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.6 % NCO 含量) 与 100g 的 **Desmophen**[®] A870BA (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 2.95% OH 含量) 混合。在刚刚混合之后, 在 60min 之后, 在 120min 之后和在 240min 之后, 作为流出时间来测量粘度 (DIN 53211, 4mm DIN 流杯, 23°C)。根据 DIN53150 测量在室温存储和在 60°C 存储 7 天之后的干燥时间 T1, T2, T3 和 T4 以及摆撞硬度值 [根据 **König** 的摆锤冲击 (DIN EN ISO 1522)]。

[0175] 对比例 12(使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂):

[0176] 将 38.1g 的 **Desmodur**[®] N3390BA (HDI 多异氰酸酯, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.6 % NCO 含量) 与 100g 的 **Desmophen**[®] A870BA (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 2.95% OH 含量) 和 3.2g 二月桂酸二丁基锡 (1 重量%的醋酸丁酯溶液) 混合。在刚刚混合之后, 在 60min 之后, 在 120min 之后和在 240min 之后, 作为流出时间来测量粘度 (DIN 53211, 4mm DIN 流杯, 23°C)。根据 DIN 53150 测量在室温存储和在 60°C 存储 7 天之后的干燥时间 T1, T2, T3 和 T4 以及摆撞硬度值 [根据 **König** 的摆锤冲击 (DIN EN ISO 1522)]。

[0177] 实施例 13(使用催化剂 1):

[0178] 将 38.1g 的 **Desmodur**[®] N3390BA (HDI 多异氰酸酯, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.6 % NCO 含量) 与 100g 的 **Desmophen**[®] A870BA (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 2.95% OH) 和 2.9g 催化剂 1 (10 重量%的二氯甲烷溶液) 混合。在刚刚混合之后, 在 60min 之后, 在 120min 之后和在 240min 之后, 作为流出时间来测量粘度 (DIN53211, 4mm DIN 流杯, 23°C)。根据 DIN 53150 测量在室温存储和在 60°C 存储 7 天之后的干燥时间 T1, T2, T3 和 T4 以及摆撞硬度值 [根据 **König** 的摆锤冲击 (DIN EN ISO 1522)]。

[0179] 表 2:

[0180]

	<u>对比例</u> <u>11</u>	<u>对比例</u> <u>12</u>	<u>实施例 13</u>
<u>在室温的流出时间[s]</u>			
0h	19	19	18
1 h	20	26	20
2 h	21	38	23
4 h	22	57	25
<u>在室温的干燥时间[h]</u>			
T1	2	2	2
T2	7	5	7
T3	7	7	7
T4	7	7	7
<u>在 60°C 的干燥时间[h]</u>			
T1	0	0	0
T2	4	0	1
T3	5	0	3
T4	6	1	4
<u>摆撞硬度值(在 60°C 存储)[s]</u>			
7 天	198	177	186

[0181] 从流出时间可以看出,与 DBTL 相比,在实施例 13 中催化剂 1 在室温仅仅表现出极低的催化活性。从干燥时间可以看出,与 DBTL 相比,催化剂 1 在室温没有表现出明显的催化活性;另一方面,在 60°C 时,它表现出明显的催化活性。

[0182] 实施例 14(潜催化剂 3 的制备):

[0183] 将 5.20g 的 5-叔丁基-(5-氮杂-2,8-二氧杂-1-锡)环辛烷溶解在 200ml 苯中。向该溶液中逐滴加入 25ml 的氯的四氯甲烷溶液(6.3g/100ml)。该溶液中沉淀出固体。在真空除去溶剂之后,获得定量产率的无色固体 5-叔丁基-(5-氮杂-2,8-二氧杂-1-锡-1,1-二氯)环辛烷(化合物 3, $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-tBu}$)。

[0184] $^1\text{H-NMR}$ (300.13MHz, C_6D_6) : δ = 1.13 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-N}$), 2.06 (dd, 2H, N-CH_2), 2.92 (s, 2H, N-CH_2), 4.09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.40ppm (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$)。

[0185] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.47MHz, C_6D_6) : δ = 27.1 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-N}$), 53.6 (s, N-CH_2), 57.1 (s, N-CH_2), 62.2ppm (s, 2x $\text{CH}_2\text{-O}$)。

[0186] 实施例 15 (潜催化剂 4 的制备) :

[0187] 化合物 4 ($\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-Me}$) 是由 5- 甲基 (5- 氮杂 -2,8- 二氧杂 -1- 锡) 环辛烷, 以类似于催化剂 3 (实施例 14) 的合成工序来制备的。

[0188] 实施例 16 (使用催化剂 (iPrO) $_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ 制备 PUR, 其是通过 (iPrO) $_4\text{Sn}$ 与 N- 甲基二乙醇胺 反应来制备的) :

[0189] 将 280g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 30g 的 1,4- 丁二醇和 1.40g (0.179 重量%) 催化剂在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 80℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil2000)。取出测试样品。

[0190] 实施例 17 (使用催化剂 3 制备 PUR) :

[0191] 将 280g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 30g 的 1,4- 丁二醇和 0.75g (0.096 重量%) 催化剂 3 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 80℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil2000)。取出测试样品。

[0192] 实施例 18 (使用催化剂 4 制备 PUR) :

[0193] 将 280g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO 含量) 与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 30g 的 1,4- 丁二醇和 1.0g (0.128 重量%) 的催化剂 4 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 80℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil2000)。取出测试样品。

[0194] 对比例 19 (使用 Thorcat 535 (80 % 苯基新癸酸 Hg, 20 % 新癸酸 ;Thor Especialidades S.A.) 作为催化剂) :

[0195] 将 280g 的 **Desmodur**[®] MS 192 (MDI 预聚物, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, 19.2% NCO) 与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12 (多元醇, 由 Bayer MaterialScience AG 生产, OH 值 :64mg KOH/g), 30g 的 1,4- 丁二醇和 0.3g (0.038 重量%) Thorcat 535 在 50℃ 在 1.5L 的白铁皮罐 (直径 :120mm, 高度 :135mm) 中混合。将该混合物浇注到空心钢筒 (直径 :40mm, 高度 :80mm) 中, 该钢筒的温度控制在 80℃, 并且具有脱模剂 (Indrosil 2000)。取出

测试样品。

[0196] 对比例 20(使用 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)作为催化剂)：

[0197] 将 280g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产,19.2% NCO)与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),30g 的 1,4-丁二醇和 0.024g(0.003 重量%)DABCO 在 50℃在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 80℃,并且具有脱模剂(Indrosil 2000)。取出测试样品。

[0198] 对比例 21(使用 $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{NMe}$ 作为催化剂)：

[0199] 将 280g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产,19.2% NCO 含量)与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),30g 的 1,4-丁二醇和 0.015g(0.0019 重量%) $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{NMe}$ 在 50℃在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 80℃,并且具有脱模剂(Indrosil 2000)。取出测试样品。

[0200] 对比例 22(使用 DBTL(二月桂酸二丁基锡)作为催化剂)：

[0201] 将 280g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产,19.2% NCO)与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),30g 的 1,4-丁二醇和 0.03g(0.0038 重量%)DBTL 在 50℃在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 80℃,并且具有脱模剂(Indrosil 2000)。取出测试样品。

[0202] 对比例 23(使用 DABCO DC-2(AirProduct Chemicals Europe B.V.)作为催化剂)：

[0203] 将 280g 的 Desmodur MS 192(MDI 预聚物,由 Bayer MaterialScience AG 生产,19.2% NCO)与 470g 的 **Baytec**[®] VP. PU 20GE12(多元醇,由 Bayer MaterialScience AG 生产,OH 值:64mg KOH/g),30g 的 1,4-丁二醇和 0.015g(0.0019 重量%)DABCO DC-2 在 50℃在 1.5L 的白铁皮罐(直径:120mm,高度:135mm)中混合。将该混合物浇注到空心钢筒(直径:40mm,高度:80mm)中,该钢筒的温度控制在 80℃,并且具有脱模剂(Indrosil2000)。取出测试样品。

[0204] 表 3：

[0205]

	催化剂[重量%]	浇注时间[s]	脱模时间 [min]	肖氏 A 硬度
实施例 16	0.179	240	10	71
实施例 17	0.096	240	19	72
实施例 18	0.128	310	17	72
对比例 19	0.038	230	18	73
对比例 20	0.003	260	90	72
对比例 21	0.0019	230	75	72
对比例 22	0.0038	240	100	73
对比例 23	0.0019	250	100	72

[0206] 硬度是在室温 72h 之后, 根据 DIN 53505 来测量的。

[0207] 从所收集的数据可以看出, 在大致相同的浇注时间条件下, 在本发明实施例中获得了处于最佳市售催化剂 (汞催化剂) 范围内或者低于该范围的脱模时间。在实施例 18 中, 使用比汞催化剂 (对比例 19) 明显更长的浇注时间, 获得了几乎相同的脱模时间。

[0208] 在对比例 19 中使用了常用的和常规的汞催化剂, 在对比例 20 中使用了典型的基于叔胺的催化剂, 在对比例 21 中使用了锡 (II) 催化剂, 在对比例 22 中使用了典型的锡 (IV) 催化剂, 在对比例 23 中使用了带有 DABCO 配体的锡 (IV) 催化剂。