台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155 (代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45. hinet. net 網站: www. twanfong. com

REAXIS 公司 PU 催化用铋配合物資訊

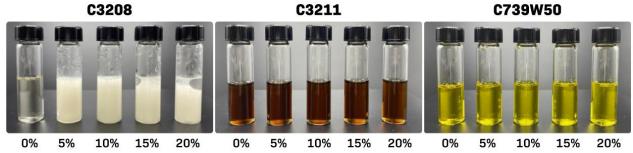
隨著法規轉向推動低 VOC 含量及替代金屬的配方,水性配方越來越熱門,因此具有水解穩定性的催化劑引起塗料業、黏膠業、填縫劑、彈性體業的極大興趣。

級催化劑是一較低毒性的替代品,提供可相比的反應性,但需要大量過量的羧酸以提供產品穩定性和可操作黏度。**催化劑本身在水中並不穩定,游離羧酸在一些配方中** 可能會與胺助催化劑發生中和。

為了解決這些限制,REAXIS公司開發出一系列水溶性、無羧酸鹽的鉛催化劑,適用於水性配方,或是更一般地說,適用於必須耐少量水的配方。

市場中可取得的鉛催化劑大部分是羧酸鉛鹽(包含 REAXIS C716、C3208、C3209、C3210),是錫催化劑的低毒性替代品,在有機配方中有極佳反應性。然而,這些催化劑很容易水解,形成不可溶的氫氧化鉛。這種變化會導致催化劑快速失去活性,然後縮短了含水配方的保質期。

雖然以級為中心、含有非羧酸配位基的催化劑較不常見,但可改善水性系統中的水解穩定性及反應性。傳統的羧酸級幾乎不耐水,但 REAXIS 的無羧酸基級催化劑在達平衡產生不可溶氫氧化鈊之前,可用至少 50%水來稀釋,如圖一所示。此份資料揭示了耐水性非羧酸鹽的铋催化劑—REAXIS C3211、C3212、C739W50、C739E50 的優勢,並與標準型铋催化劑、傳統首選的催化劑 DBTDL(在水性配方中通常是以乳液形式)直接做比較。



<圖一> REAXIS C 3208 為羧酸铋催化劑,以少量水稀釋後產生白色不溶物。

REAXIS C3211 及 C739W50 則是具有耐水性的非羧酸鹽鈆催化劑,上圖為稀釋 0~20%後在 25℃下靜置 24 小時,並無產生沉澱物。

| 產品編號 | 鉍含量(%) | 稀釋劑 | 20°C黏度(cps) |
|----------------|--------|-----|-------------|
| REAXIS C3211 | 16.3 | 純水 | 45 |
| REAXIS C3212 | 16.9 | 二醇 | 1830 |
| 標準品A | 10.0 | 新癸酸 | 1250 |
| 標準品B | 10.0 | 新癸酸 | 36500 |
| REAXIS C739W50 | 19.5 | 純水 | 25 |
| REAXIS C739E50 | 19.5 | 二醇 | 175 |

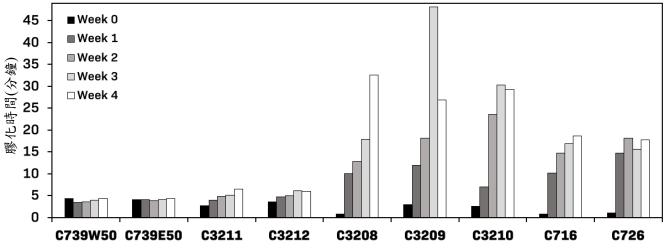
總體來看,REAXIS的水可相容級系列提供更高的金屬含量以提供優異的反應性,但高黏度形式不會犧牲保質期或可加工性。如上頁產品列表所示,REAXIS C321x 系列的

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155 (代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45. hinet. net 網站: www. twanfong. com

鈆含量比標準品 A、B 高出 50%以上,但產品黏度並沒有顯著的上升。實際上,產品 B 的黏度 是 C3211 的 800 倍以上。

標準品A、B是由帶有羧酸配位基的前驅物所製成,但 REAXIS 的合成方法則是直接合成活性铋化合物,然後以水或二醇稀釋到符合客製所需的反應性和配方相容性。

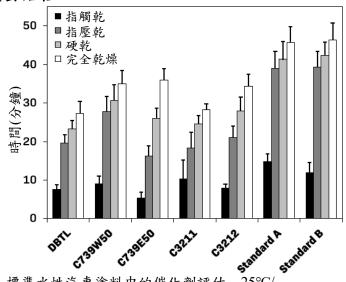
當選擇合於配方的催化劑時,除了反應性之外,也需考慮 shelf life。如圖二所示,非 羧酸鹽铋催化劑不僅在非水性 PU 系統中是有效的催化劑,經 50°C×4 週儲放 於多元醇之後,仍保有原本的反應性。雖然羧酸铋在最初時有高度反應性,但 隨著時間,會因微量水而有失去活性的傾向。



<圖二> 以加速方式比較 REAXIS 水可溶铋催化劑 C3211、C3212、C739W50、C739E50 與羧酸鹽催化劑 C716、C726、C3210、C3208、C3209 的 shelf life。測試條件為儲放在 50℃、多元醇的非水性配方(NCO 含量 31.2%/OH 價 238mg KOH/g/Index 105/催化劑添加量 0.1%,測試前先冷卻至室溫)。膠化時間根據 ASTM D7997-15。

圖二指出了**高級含量/低游離羧酸(C3208/C3209/C3210)**及低級含量/高游離酸(C716/C726)之間的權衡—當游離羧酸無法相容於配方時, C716/C726 中所存在的過量酸將會縮短膠化時間,並隨著時間略為失去活性。

有此 shelf life 研究做背景,繼續 測試水可溶催化劑在標準水性汽車塗料 配方的反應性(圖三),並觀察到 C3211 的反應性與 DBTDL 相似。厚度 5μm 薄膜 以 17.5%水開稀。所有添加 0.1%催化劑的 反應時間皆<1 小時,但未催化的則需 >4 小時。當比較 C3211/C3212(級含量約 16%) 與標準品 A/B (級含量 10%)時,可看出 高級含量提供更快乾燥速度的重要性。

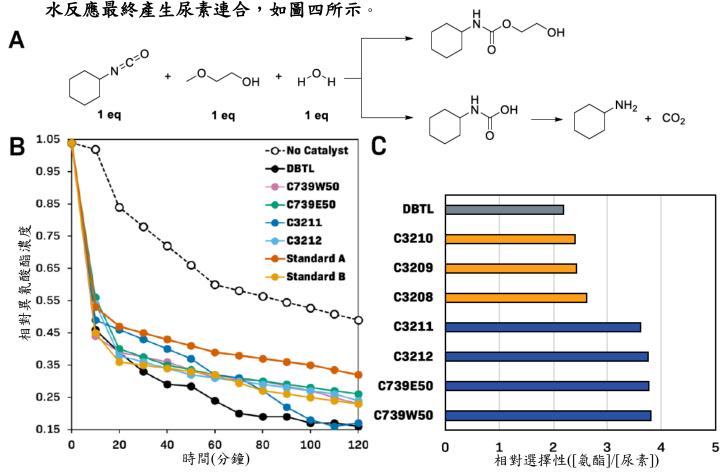


<圖三> 標準水性汽車塗料中的催化劑評估─25℃/

多元醇當量 969/NCO 含量 18.2%/Index 105/17.5%水開稀

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155 (代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45. hinet. net 網站: www. twanfong. com

在另一個相似的研究中,於反應前兩小時以FT-IR 監測異氰酸酯消耗量,顯示 C3211 是該時間範圍內最有效率的催化劑,異氰酸酯的消耗速率穩定。非羧酸鹽铋催 化劑在水性介質中的穩定性增強,表示這些催化劑並不會與水過度反應。實際 上這在模型選擇性研究中可觀察到,異氰酸酯必須與醇反應以產生氨酯連合,或與



<圖四> A:動力學及選擇性研究的模型系統

B:50°C×10 分鐘壓延後固化之後,以 FT-IR 光譜儀偵測異氰酸酯的消耗量。相對異氰酸酯濃度可用烷基(~2800 cm⁻¹)對異氰酸酯(~2200 cm⁻¹)的峰值下面積比例來計算。

C:各催化劑的相對選擇性,相對選擇性=1700 cm-1 的峰值下面積/1625 cm-1 的峰值下面積

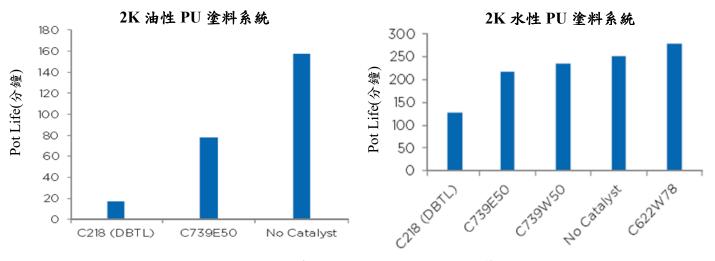
混合等莫耳的異氰酸環己酯與2-甲氧基乙醇/水(比例 50/50)的四氫呋喃混合物,若假設醇和水之間的反應性相同,則異氰酸酯與任一者反應的可能性相等。當催化劑的添加量為0.2%時,兩小時後反應完全,然後可很容易用 FT-IR 來偵測到所產生的氨酯或尿素。那麼,"相對選擇性"就可用氨酯(1700 cm⁻¹)及尿素(1625 cm⁻¹)的峰值下面積比例來計算。

如圖四所示,一般來說非羧酸鹽的級催化劑比羧酸級催化劑或 DBTDL 更容易選擇形成氨酯,這可能會影響到配方最終的特性。在塗料和彈性體的例子中,由於二氧化碳的形成有限,所以與水的反應較少可能導致固化過程中產生的氣體較少。

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155 (代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45. hinet. net 網站: www. twanfong. com

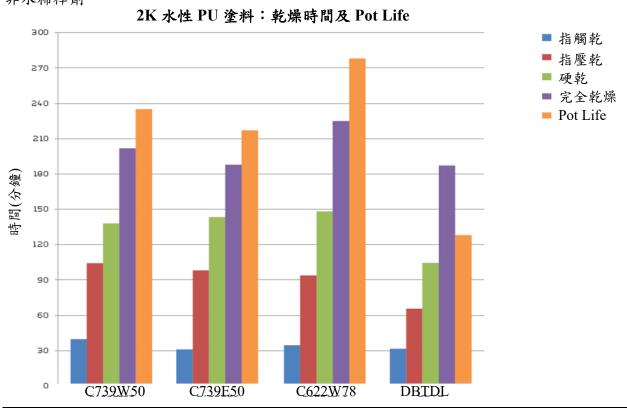
不同催化劑對 PU 塗料 Pot Life 的影響:

一般來說,使用錫催化劑會導致 pot life 較短,而**紛、鋅催化劑則是可延長 pot life**。以下是具有代表性的水性、油性系統的一些數據,顯示不同催化劑種類所造成的 pot life。可提供不同金屬的混合物作為催化劑,以在 pot life 及物性發展之間取得平衡。



催化劑對水性 PU 塗料乾燥時間及 Pot Life 的影響:

Reaxis 開發的一系列催化劑有與傳統催化劑 DBTDL 類似的薄膜性能發展特性。與DBTDL 不同的是,這些獨特的催化劑可提高水穩定性和選擇性。由於氨酯反應在分子量增加、架橋形成進而薄膜性能發展方面是最重要的,因此選擇性優先於水反應。**催化劑在水中穩定性的另一個好處是提高了 A 劑在 2K 系統中的 shelf life**。這些新型催化劑包含各種金屬中心,包括鉍、鋅和錫,並且都以水溶液形式提供。大多數情況下也可以使用非水稀釋劑。



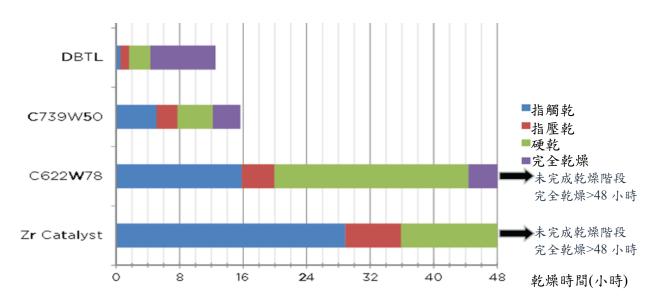
大陸手機: 1350-9624401(技術), 1382-5211745(業務)

第4頁, 共5頁(第二版 2023.07)

台中市南屯區工業 24 路 29 號 TEL: 886-4-23501155 (代表) FAX: 886-4-23507373 E-mail: anvictor@ms45. hinet. net 網站: www. twanfong. com

適用 2K 水性 PU 塗料的催化劑:

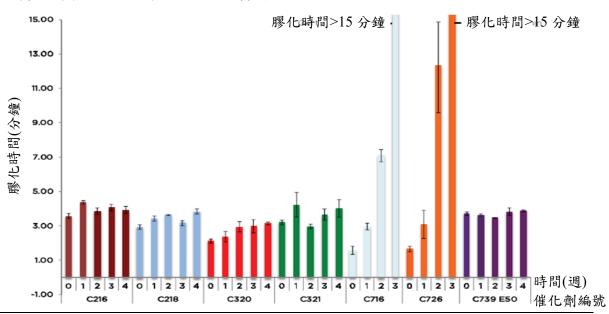
Reaxis 公司利用其技術專長和研發來創造高質量、市場導向的增值產品,幫助克服客戶及其行業的挑戰。舉例來說,開發了適用可溶於水和有機媒介的 2K 水性聚氨酯塗料的新型催化劑。其他效益包括快速的物性發展、長的保質期穩定性、廣泛的應用範圍、一致的固化和提升的 NCO-OH 反應選擇性。



相對溼度 75%/溫度 4°C的乾燥時間

保質期對 PU 中催化劑反應性的影響:

金屬催化劑的選擇對保質期穩定性有很大影響。有機錫催化劑在 2K PU 系統中提供最佳的保質期穩定性,一般可以達到所需的 12 個月穩定性。另一方面,使用標準的羧酸鉛催化劑往往會將保質期縮短至 3~4 個月。 Reaxis 開發了一種新型鉛催化劑 REAXIS® C739E50,可提供所需的 12 個月保質期穩定性。以下數據從反應性(膠化時間)的角度觀察 2K MDI/聚醚 PU 的保質期。



大陸手機: 1350-9624401(技術), 1382-5211745(業務) 第5頁, 共5頁(第二版 2023.07)