



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105026364 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 04

(21) 申请号 201480014095. 0 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2014. 03. 07 *C07C 269/02*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08G 18/80*(2006. 01)
13158689. 3 2013. 03. 12 EP *C08G 18/10*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 09. 11
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/054423 2014. 03. 07
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/139873 DE 2014. 09. 18
(71) 申请人 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. 桑德斯 A. 赫金 R. 哈尔帕普
F. 里希特 O. 维尔梅斯 J. 布施
T. 洛登肯佩尔 F. 施特芬斯
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 周铁 林森

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称
制备浅色 TDI- 多异氰酸酯的方法

(57) 摘要
本发明涉及基于甲苯二异氰酸酯的具有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯、其制备方法及其作为单组分和双组分聚氨酯漆料中的多异氰酸酯组分的用途。

1. 通过使二元至四元有机多羟基化合物与过量的甲苯二异氰酸酯反应和然后蒸馏除去未反应的过量甲苯二异氰酸酯至 < 0.5 重量% 的残留含量来制备包含氨基甲酸酯基团并具有 < 50 哈森的 APHA- 色值的多异氰酸酯的方法, 其特征在于所用的甲苯二异氰酸酯具有 < 5 重量 ppm 的 2- 氯 -6- 异氰酸根合 - 甲基环己二烯含量。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于所用的甲苯二异氰酸酯通过气相光气化制备。

3. 根据权利要求 1 和 2 的方法, 其特征在于所用的甲苯二异氰酸酯具有低于 1 重量 ppm 的检测极限的 2- 氯 -6- 异氰酸根合 - 甲基环己二烯含量。

4. 根据权利要求 1 至 3 的方法, 其特征在于所述具有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有 < 30 哈森, 优选 ≤ 25 哈森的 APHA- 色值。

5. 根据权利要求 1 至 4 的方法, 其特征在于使用 2, 4- 甲苯二异氰酸酯或其与基于混合物计最多 35 重量% 的 2, 6- 甲苯二异氰酸酯的工业级混合物作为甲苯二异氰酸酯。

6. 根据权利要求 1 至 5 的方法, 其特征在于使用具有 62 至 146 的分子量的二 - 至三元醇和 / 或由其通过加成环氧乙烷和 / 或环氧丙烷制备的具有 106 至 600 的摩尔质量范围的聚醚多元醇作为多羟基化合物。

7. 根据权利要求 1 至 5 的方法, 其特征在于使用三羟甲基丙烷和二乙二醇的混合物作为多羟基化合物。

8. 包含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯, 其可根据权利要求 1 至 7 任一项的方法获得。

9. 根据权利要求 8 的包含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯作为聚氨酯漆料中的多异氰酸酯组分的用途。

10. 根据权利要求 9 的用途, 用作双组分聚氨酯漆料中的交联剂。

11. 根据权利要求 1 至 7 的方法制备的包含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯作为聚氨酯胶粘剂中的多异氰酸酯组分的用途。

制备浅色 TDI-多异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及基于甲苯二异氰酸酯的具有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯、其制备方法及其作为单组分和双组分聚氨酯漆料中的多异氰酸酯组分的用途。

[0002] 来自低分子量的多羟基化合物和甲苯二异氰酸酯(TDI)的具有氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯早已为人所知,并例如描述在德国专利文件 DE 870 400、953 012 和 DE 1 090 196 中。这种产品在聚氨酯漆料和涂料领域中,特别在木材涂漆中以及在胶粘剂领域中是非常重要的。当前通过使多羟基化合物与 5 至 10 倍摩尔量的甲苯二异氰酸酯反应、接着优选在薄膜蒸发器中蒸馏除去过量的起始二异氰酸酯来制备商业常见的产品。例如在 DE-PS 1 090 186 或 US-PS 3, 183, 112 中描述了这种方法。在 EP 0 546 399 中,要求保护具有醚和氨基甲酸酯基团并基于多羟基聚醚和甲苯二异氰酸酯的具有 < 0.1% 的游离 TDI 含量的多异氰酸酯。但是,由此方式制备的现有技术的多异氰酸酯具有基本缺点,即其如同大多数芳族多异氰酸酯那样具有明显高于脂族漆料多异氰酸酯的固有颜色。由于该固有颜色,它们只能有限地特别用于最近需求量更大的较浅色木材种类的涂漆,因为用其涂漆的部件看起来更深色,并且它们在涂漆之前就仅微弱的纹理在涂漆之后几乎不再可辨。

[0003] 所用的 TDI 的固有颜色和浅色 TDI 的纯度不足都常造成变色的多异氰酸酯。因此不乏提供可用于制备较浅色芳族多异氰酸酯的 TDI-品级的尝试。例如,EP 1 413 571 中描述了通过将 TDI-粗溶液预浓缩至 < 20% 的溶剂含量、并且接着在隔壁式蒸馏塔中分馏来获得具有至少 99.5% 的 TDI-含量和少于 200 重量 ppm 溶剂和 / 或氯化芳烃、少于 100 重量 ppm 可水解的氯和少于 40 重量 ppm 酸的产物馏分的方法。在 US-PS 6, 900, 348 和在相应的 EP 1 187 808 中,描述了通过使用具有 < 50 ppm 的溴含量的光气可以获得较浅色的二苯基甲烷-二异氰酸酯。EP 0 816 333 要求保护通过在分离出溶剂之前用氢气处理粗溶液来减轻 TDI 颜色的方法。

[0004] 用于制备 TDI 的甲苯二胺(TDA)的特殊预处理也可能造成 TDI-颜色减轻。例如,EP 1 864 969 要求保护制备较浅色 TDI 的方法,其中为此在光气化中使用的 TDA 包含少于 0.1 重量 % 的烷基化的环状酮,基于 100 重量 % TDA 计。在 US-PS 5, 872, 278 和相应的 EP 0 866 057 中,描述了在与光气反应前用含有路易斯酸-和 / 或布朗斯台德酸中心的固体处理所用的胺的方法。所得的异氰酸酯这时具有比使用未处理的胺制备的异氰酸酯更浅的颜色。

[0005] 尽管用这些相对非常复杂的方法能够制备具有更高纯度和更浅颜色的 TDI-品级,但在该处没有指出哪些次要组分对于多异氰酸酯在其制备过程中始终仍无法充分防止的变色负责,并且如何能够充分程度地防止该变色。因此始终仍迫切地需要浅色的芳族漆料多异氰酸酯。

[0006] 本发明的目的是找到能够用于制备基于甲苯二异氰酸酯的具有氨基甲酸酯基团的浅色多异氰酸酯的方法。

[0007] 可以用下面更详细描述的方法实现该目的。

[0008] 本发明基于令人惊讶的观察,即通过使低分子量的多羟基化合物与 5 至 10 倍量的 TDI 反应、并且然后优选通过在真空中的薄膜蒸馏除去过量 TDI,可以制备基于甲苯二异氰

酸酯的浅色多异氰酸酯,其中所用的 TDI 具有 < 5 重量 ppm 的 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯(CIMCH)含量。浅色在本文中是指这样制备的多异氰酸酯具有 < 50 哈森(Hazen),优选 < 30 哈森,特别优选 ≤ 25 哈森的基于 DIN EN 1557 测得的 APHA-色值。

[0009] CIMCH 能够以 3 种双键异构体的形式存在,它们可以以不同比例包含于 TDI 中。它们例如在 TDI 制备中由包含于所用的 TDA 中的 1-氨基-2-甲基-环己烯酮形成,后者又可以在由二硝基甲苯(DNT)制备 TDA 时通过 TDA 的部分环氢化(Kernhydrierung)和用水替代氨基官能团来生成。也可以在通过甲苯的硝化制备 DNT 时已通过氧化进攻按比例地引入酮基官能团,其中首先生成硝基甲酚,其然后在随后的氢化中能够形成上述 1-氨基-甲基-2-环己烯酮。

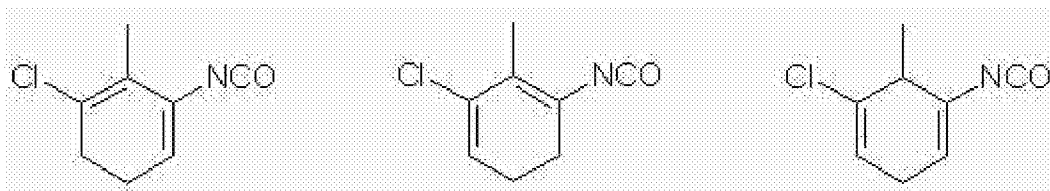
[0010] 因此,本发明的主题是通过使有机多羟基化合物与过量的甲苯二异氰酸酯反应、并且然后蒸馏除去未反应的甲苯二异氰酸酯来制备具有 < 50 哈森的 APHA-色值的浅色多异氰酸酯的方法,其特征在于所用的甲苯二异氰酸酯具有 < 5 重量 ppm 的 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯(CIMCH)含量。

[0011] 本发明的主题还是可以根据本发明方法获得的具有 < 50 哈森的 APHA-色值的浅色多异氰酸酯及其作为聚氨酯漆料,尤其双组分聚氨酯漆料中的多异氰酸酯组分的用途。

[0012] 用于本发明方法的原材料是甲苯二异氰酸酯和低分子量的多羟基化合物。

[0013] 特别考虑 2,4-甲苯二异氰酸酯及其与基于混合物计最多 35 重量%的 2,6-甲苯二异氰酸酯的工业级混合物作为甲苯二异氰酸酯,其具有 < 5 重量 ppm,优选 ≤ 3 重量 ppm 的 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯(CIMCH)含量。可以例如借助如 EP 1 413 571 B1 中描述的隔壁式蒸馏塔,通过从预浓缩的 TDI-粗溶液中有针对性地蒸馏除去 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯来获得这种 TDI-品级。但是,特别优选的是通过 TDA 的气相光气化制备且其 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯含量低于检测极限的甲苯二异氰酸酯。这种品级的甲苯二异氰酸酯例如可获自 Bayer Material Science AG 的中国 Caojing 生产点。

[0014] 两种彼此独立的分析方法已用于组分 2-氯-6-异氰酸根合-甲基环己二烯的明确表征。借助气相色谱法技术,测试具有大约 80 重量%的 2,4-含量的不同甲苯二异氰酸酯-品级在次要组分谱中的差异性。通过随后的联合气相色谱质谱法,将 169 g/mol 的分子量归为三种至此未知的化合物(CIMICH,包括两种异构体)。可以通过本领域技术人员已知的方式由片段化(Fragmentierung)获得进一步的结构信息。借助复杂的核磁共振谱法实验($^1\text{H-NMR}$ 、 $^1\text{H-COSY}$ 、 $^1\text{H-TOCSY}$ 和 $^1\text{H-}^{13}\text{C-HMBC}$),可以将下示结构归为具有 m/z 169 的三种组分。



[0015] 通过有针对性的方法扩展,可以通过在 Hewlett Packard 的 HP Series 6890 气相色谱仪中使用 Macherey-Nagel 的 Optima 5 HT 柱(60 m 长,0.25 mm 内径,0.25 μm 薄膜厚度)借助气相色谱法确定 CIMICH 异构体的检测极限为 1 重量 ppm。

[0016] 作为在本发明方法中使用的低分子量的多羟基化合物,使用纯净形式或任意混合

物形式的具有 62 至 146 的分子量的二 - 至四元醇和 / 或由其通过加成环氧乙烷和 / 或环氧丙烷制备的聚醚多元醇。

[0017] 作为二 - 至四元醇, 考虑例如乙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 2- 丁二醇、1, 3- 丁二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、新戊二醇、1, 6- 己二醇、2- 乙基己二醇、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0018] 合适的聚醚多元醇具有 106 至 600, 优选 106 至 470 的可由羟基含量和羟基官能度计算的分子量。优选使用聚醚二元醇和聚醚三元醇。这些聚醚多元醇可以以本身已知的方式通过合适的二 - 至四 - 官能的起始剂分子或起始剂分子的合适混合物的烷氧基化来获得, 其中在该烷氧基化中特别使用环氧丙烷和 / 或环氧乙烷, 其任选地以任意次序相继地以混合物的形式。优选使用上文提到的二 - 至四元醇作为起始剂分子。非常特别优选使用三羟甲基丙烷和二乙二醇的混合物。

[0019] 为了实施本发明方法, 使所述多羟基化合物与甲苯二异氰酸酯在 40 至 140°C, 优选 70 至 110°C 的温度下反应。反应物的量在此通常相当于 4:1 至 20:1, 优选 5:1 至 10:1 的 NCO/OH- 当量比。

[0020] 在预聚合之后, 通过真空薄膜在 100 至 180°C, 优选 120 至 160°C 下蒸馏除去过量的未反应的甲苯二异氰酸酯。在此以硬质至半硬质树脂的形式获得本发明的多异氰酸酯。

[0021] 根据本发明方法制备的多异氰酸酯是多异氰酸酯混合物, 其凝胶色谱分析表明同时存在多种多异氰酸酯组分, 其中其组成和官能度取决于所用的羟基化合物以及预聚合中存在的 TDI- 过量。主要产物分别是通过单种羟基化合物与对应于其官能度的数目的 TDI- 分子反应所生成的“单体”氨基甲酸酯。但是, 此外还包含可含有两个或更多个多羟基分子的具有更高摩尔质量的低聚氨基甲酸酯, 其中随着预聚合时增加的 TDI- 过量, 较高分子量的低聚物的相对含量降低。主要组分的官能度对应于所用的多羟基组分的, 并因此为 2, 3 或 4, 而作为次要组分所包含的低聚物分别具有更高的官能度。可由异氰酸酯含量和通过凝胶色谱法确定的分子量来计算的根据本发明方法制备的产物的平均官能度为 2.0 至 4.0, 优选为 2.5 至 3.5, 非常特别优选为 2.8 至 3.2。用 Hewlett Packard 的 HP 1100 类型的凝胶色谱仪实施凝胶色谱确定。为此, 在 35°C 下使用聚苯乙烯标准和 THF 作为洗脱剂, 使用 Macherey & Nagel 的 4 倍柱组 (2 个 Nucleogel-100 和 2 个 Nucleogel-50 加上 Nucleogel-10 前置柱)。

[0022] 通常使用以在有机溶剂中的溶液形式的根据本发明方法制备的多异氰酸酯。合适的溶剂是例如已知的漆料溶剂, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、甲苯、异构体二甲苯以及工业级溶剂, 例如® 溶剂石油脑 (Solvent Naphtha) 或® 芳烃类溶剂 (Solvesso) 或这种溶剂的混合物。

[0023] 根据本发明方法制备的多异氰酸酯是用于单组分和双组分聚氨酯漆料的有价值的原料。这些多异氰酸酯的特别优选的应用领域是其作为双组分聚氨酯漆料中的多异氰酸酯组分的用途。用于该优选用途的用于本发明多异氰酸酯的优选反应物是在聚氨酯漆料技术中本身已知的多羟基聚酯和多羟基聚醚、多羟基聚丙烯酸酯和任选的低分子量的多元醇。

[0024] 尤其以封端形式作为聚酮亚胺 (Polyketimine) 或噁唑烷的多胺也是可考虑用于本发明方法的反应物。通常这样选择双组分聚氨酯漆料制备中使用的根据本发明方法制

备的多异氰酸酯和所提到的反应物的数量比,以对于每异氰酸酯基团存在 0.8 至 3.0,优选 0.9 至 1.1 个可与异氰酸酯基团反应的基团。

[0025] 根据所用的多羟基组分的选择,该双组分聚氨酯漆料涂层剂可具有不同的贮存期。如果需要特别快的彻底固化,可以一起使用异氰酸酯化学中的常规催化剂,例如胺,例如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲胺、N,N'-二甲基哌嗪或金属盐,例如氯化铁(III)、氯化锌、2-乙基己酸锌、2-乙基己酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)或甘醇酸钼。

[0026] 包含根据本发明方法制备的多异氰酸酯作为粘合剂的单组分聚氨酯漆料和尤其包含根据本发明方法制备的多异氰酸酯作为交联剂的双组分聚氨酯漆料导致具有高的耐磨性以及在各种不同的基材上的优异粘附的硬质但仍有弹性的漆膜。此外,该漆膜的特征在于其非常少的变色,从而用其涂漆的浅色木材种类的纹理也还可以是明显有效的。

[0027] 包含根据本发明方法制备的多异氰酸酯作为粘合剂或作为固化剂的聚氨酯漆料当然可以包含来自漆料技术常规的助剂和添加剂,例如颜料、流平助剂、填料等。

实施例

[0028] 在下列实施例中,所有百分率说明基于重量计。使用下列方法表征所得产物:

通过根据 DIN EN ISO 11 909 的滴定测定实施例和比较例中描述的树脂的 NCO-含量。

[0029] 根据 DIN 3219 用 DIN 测量体 125 在 23°C 下用 Anton Paar 公司的 Reolab QC 粘度计以 1 至 1600 1/s 的剪切速度范围测量动态粘度。

[0030] 根据 DIN EN ISO 10283 通过气相色谱法确定残留单体含量。

[0031] 根据 DIN 3251 在该处对异氰酸酯描述的试验条件下测定固含量(不可挥发性含量)。

[0032] 基于 DIN EN 1557 用 HACH Lange 公司的 LICO 400 在 50 mm 一次性矩形比色皿中在 23°C 下测量色值。

[0033] 实施例 1 (根据本发明)

将具有大约 80 重量%的 2,4-含量和 3 重量 ppm 的 CIMCH 含量的 660 g 甲苯二异氰酸酯预先放置于 1000 mL 双夹套平磨容器中。将该反应容器加热到 85°C 的所需反应温度。然后,在 30 分钟时期内,连续地计量加入由三羟甲基丙烷和二乙二醇的混合物构成的预热至 65°C 的 80 g 多元醇混合物。借助冷循环调温器安全地输出在此释放的反应热,以可称作等温运行方式。然后将含氨基甲酸酯基团的粗溶液在给定温度下再继续搅拌 45 分钟。随后实施的 NCO-含量的确定得出 33.4 重量%,这符合理论值。通过两级真空薄膜蒸馏(145°C /155°C ;p ≤ 0.5 mbar)在 90 分钟内从所得粘稠无色溶液中除去过量的单体甲苯二异氰酸酯。在仍温热的状态下,将以 290 g 的量获得的含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯溶解在乙酸乙酯中至 75 重量%。由此方式获得的含溶剂和氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有下列特征值:

NCO-含量 = 13.27 重量%

粘度 = 1490 mPa*s @ 23°C

残留单体含量 = 0.29 重量%

固含量 = 75.2 重量%

APHA-色值 = 25 哈森。

[0034] 实施例 2 (根据本发明)

类似于实施例 1 进行, 但用通过气相光气化制备和具有低于检测极限(< 1 重量 ppm)的 CIMCH 含量的具有大约 80 重量 % 的 2, 4- 含量的甲苯二异氰酸酯实施该反应。这样获得的含溶剂和氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有下列特征值:

NCO 含量 = 13.24 重量 %

粘度 = 1505 mPa*s @ 23°C

残留单体含量 = 0.25 重量 %

固含量 = 74.9 重量 %

APHA- 色值 = 21 哈森。

[0035] 实施例 3 (非根据本发明)

类似于实施例 1 进行, 但用具有 160 重量 ppm 的 CIMCH 含量的具有大约 80 重量 % 的 2, 4- 含量的甲苯二异氰酸酯品级实施该反应。这样获得的含溶剂和氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有下列特征值:

NCO- 含量 = 13.23 重量 %

粘度 = 1510 mPa*s @ 23°C

残留单体含量 = 0.26 重量 %

固含量 = 75.3 重量 %

APHA- 色值 = 80 哈森。

[0036] 实施例 4 (非根据本发明)

类似于实施例 1 进行, 但用具有 70 重量 ppm 的 CIMCH 含量的具有大约 80 重量 % 的 2, 4- 含量的甲苯二异氰酸酯实施该反应。这样获得的含溶剂和氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有下列特征值:

NCO- 含量 = 13.28 重量 %

粘度 = 1500 mPa*s @ 23°C

残留单体含量 = 0.27 重量 %

固含量 = 75.0 重量 %

APHA- 色值 = 62 哈森。

[0037] 实施例 5 (非根据本发明)

类似于实施例 1 进行, 但用具有 35 重量 ppm 的 CIMCH 含量的具有大约 80 重量 % 的 2, 4- 含量的甲苯二异氰酸酯实施该反应。这样获得的含氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯具有下列特征值:

NCO- 含量 = 13.24 重量 %

粘度 = 1480 mPa*s @ 23°C

残留单体含量 = 0.28 重量 %

固含量 = 75.3 重量 %

APHA- 色值 = 55 哈森。

[0038] 实施例 1 至 5 表明, 在使用具有 < 5 重量 ppm 的 CIMCH 含量的甲苯二异氰酸酯时, 获得具有 < 50 哈森的 APHA- 色值的浅色多异氰酸酯。

[0039] 实施例 6, 用途

将来自实施例 1 和实施例 3 的多异氰酸酯分别以 1:1 的 NCO/OH- 比与商业常见的聚酯多元醇(®Desmophen 1300, Bayer AG 的商品, 羟基含量 4 重量%) 混合, 以成为乙酸丁酯中 40 重量% 的总浓度。应用技术的比较完全没有显示出在漆料技术性能方面的差异。

[0040]

			实施例1	实施例2
<p>配剂 根据DIN EN ISO 1513的样品制备和 随后根据ISO 3270的规范</p>	Desmodur 量	[g]	25.9	25.9
	Desmophen 类型		13001X	13001X
	Desmophen 量	[g]	43.5	43.5
	溶剂		乙酸丁酯	乙酸丁酯
	溶剂量	[g]	60.7	60.7
	固含量	[%]	40	40
	NCO / OH 比		1.0	1.0
<p>根据DIN 53111在4 mm杯中的流动时间</p>	5s	[m ² s ² /h]	11*87	11*94
	8s	[m ² s ² /h]	12*65	12*62
	24h	[m ² s ² /h]	13*78	13*66
	27h	[m ² s ² /h]	14*00	14*97
	30h	[m ² s ² /h]	14*72	15*25
	40h	[m ² s ² /h]	18*69	18*06
	温度	[°C]	24.8	24.8
	空气湿度	[%]	72	72
<p>根据DIN EN ISO 1522的摆锤硬度， 根据König的摆杆阻尼试验 (在玻璃上的120 μm膜的)</p>	7s	[s]	62	62
	1s	[s]	157	161
	2s	[s]	169	176
	3s	[s]	—	—
	7s	[s]	189	196
	温度	[°C]	23	23
	空气湿度	[%]	55	55
<p>干燥时间 根据DIN 53126确定涂层干燥度</p>	干燥不粘全	[min]	14	14
	不粘性	[h]	2	2
	霜膜干燥	[h]	5	5
	温度	[°C]	24.8	24.8
	空气湿度	[%]	72	72
<p>根据DIN EN ISO 20566的耐刮性</p>	1天	[0-5] 0 好	1	1
	7天	[0-5] 5 差	1	1
<p>根据DIN EN ISO 2812-4在24 h之后 的耐液体性</p>	1分钟 丙酮	[0-5] 0 好	3	3
	1分钟 BA / EA (1:1)	[0-5] 5 差	4	4
<p>根据DIN EN ISO 2812-4在7 d之后 的耐液体性</p>	1分钟 丙酮	[0-5] 0 好	5	5
	1分钟 BA / EA (1:1)	[0-5] 5 差	4	4

*): BA / EA: 乙酸丁酯 / 乙酸乙酯。