

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480013999.8

[51] Int. Cl.

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344669C

[22] 申请日 2004.5.12

[21] 申请号 200480013999.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.21 [33] DE [31] 10322911.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/005072 2004.5.12

[87] 国际公布 WO2004/104065 德 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.21

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·蒂埃布 F·里希特

R·哈尔帕普 B·鲍姆巴赫

D·马杰 C·弗赛尔

[56] 参考文献

DE2010887A 1971.9.30

DE3742181A 1989.6.22

EP0787754A 1997.8.6

DE19738497A 1999.3.4

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 顾敏

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

凝固稳定的封端多异氰酸酯

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的储存稳定的封端多异氰酸酯，涉及一种制备它们的方法以及它们在生产涂料方面的应用。

1. 一种基于脂族和/或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯:

-所述多异氰酸酯中至少 95 摩尔%的异氰酸酯基团用至少一种封端剂封端, 且所述多异氰酸酯

-含有 4.0-21.0 重量%封端的和游离 NCO 基团, 以分子量=42 的 NCO 计算, 其特征在于, 这些多异氰酸酯含有 1-20 重量%的式 R^1R^2N 所示的、作为缩二脲基团组成部分的烷基氨基基团, 式中 R^1 和 R^2 各自独立地为脂族、芳脂族或脂环族 C_1-C_{12} 烷基。

2. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯, 其特征在于, 所述式 R^1R^2N 所示的烷基氨基基团是二异丙基氨基、N,N-叔丁基苄基氨基和/或二环己基氨基基团。

3. 一种制备权利要求 1 所述的多异氰酸酯的方法, 其中:

A) 在第一步中使 a) 和 b) 反应, 使 a) 中 2-96 摩尔%的 NCO 基团转化为脲基团, 其中

a) 为至少一种多异氰酸酯, 所述多异氰酸酯的 NCO 含量, 以分子量=42 的 NCO 计算, 为 8.0-28.0 重量%, 且平均 NCO 官能度 ≥ 2 ,

b) 为至少一种式 R^1R^2NH 所示的烷基胺, 式中 R^1 和 R^2 各自独立为脂族、芳脂族或脂环族 C_1-C_{12} 烷基, 且

B) 这些脲基团中的一部分或全部随后,

c) 任选地在催化剂存在下,

进一步与 a) 的其它 NCO 基团反应, 以生成缩二脲基团, 以及

C) 最后, 任何剩余的游离 NCO 基团用

d) 封端剂, 进行封端, 封端程度至少达到 95 摩尔%。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 二异丙基胺、N,N-叔丁基苄基胺、二环己基胺和/或它们的混合物用作组分 b) 的烷基胺。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的方法, 其特征在于, 将以反应物 a) 和 b) 的总重量为标准计 0.05-1 重量%的羟基新戊酸或新戊酸用作催化剂组分 c)。

6. 一种权利要求 1 或 2 所述的多异氰酸酯在生产涂料和模塑中的用途。

7. 一种单组分涂料组合物，所述组合物包括：

I)一种或多种如权利要求 1 或 2 所述的封端多异氰酸酯，

II)一种或多种 NCO-活性化合物，所述 NCO-活性化合物中 NCO 活性基团的平均官能度 >1.5 ，

III)任选的溶剂，和

IV)任选的助剂和/或添加剂。

8. 一种由权利要求 7 所述的涂料组合物可获得的涂层。

9. 一种涂覆有权利要求 8 所述涂层的基材。

凝固稳定的封端多异氰酸酯

技术领域

本发明涉及一种新型的储存稳定的封端多异氰酸酯(polyisocyanate), 涉及一种制备它们的方法以及它们在生产涂料方面的应用。

背景技术

多异氰酸酯的封端长期以来是制备用于 1K(1-组分)聚氨酯涂料体系的交联剂组分时的惯常做法, 这种聚氨酯涂料体系可用于包括例如汽车 OEM 终饰、塑料的涂覆和卷材涂装。使用例如 1, 2, 4-三唑、二异丙胺或丙二酸二乙酯对多异氰酸酯进行封端将使涂料体系具有特别低的交联温度。这不仅在经济方面是重要的, 对于如塑料类的对热敏感的基材的涂覆也是十分重要的 ("Polyurethane für Lacke und Beschichtungen", Vincentz Verlag, Hannover, 1999)。

但是, 特别是用 1, 2, 4-三唑、二异丙胺或丙二酸二乙酯封端的多异氰酸酯的有机溶液是不能储存几个月的, 因为它们有很强的凝固化趋势, 这是由于例如它们所含有的封端异氰酸酯的结晶所造成的。这一趋势对于具有基于直链型脂族二异氰酸酯的异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯是特别突出的。因此它们不适合用在溶剂型 1K PU 涂料体系中。

在特殊的情况中, 是能够借助于使用两种或多种不同的封端剂(所谓的混合封端)来得到其在有机溶剂中的溶液不那么容易因为例如结晶而凝固的封端多异氰酸酯的(参见, 例如 EP-A 0 600 314, EP-A 0 654 490)。但是, 与使用单一封端剂相比, 混合封端通常意味着成本的增加和封端多异氰酸酯的制备的复杂化。而且, 释放出的封端剂混合物会对涂料的性质造成特别不利的影响, 所以混合封端的多异氰酸酯不适合普遍应用。

依据 DE-A 197 38 497 中的教导, 其有机溶液对于例如由于结晶而造成的

凝固是稳定的封端多异氰酸酯可通过脂环族二异氰酸酯和脂族二异氰酸酯的混合物与仲胺反应、然后将部分 NCO 基团与羟基官能酰肼化合物反应来制得。但是，由这些多异氰酸酯制得的涂层膜具有与仅基于脂族或脂环族二异氰酸酯的那些膜截然不同的性质分布，因此不适合于普遍使用。

DE-A 100 60 327 揭示了凝固-稳定的多异氰酸酯，其中异氰酸酯基团的一部份已经与 3-氨基丙基三烷氧基硅烷反应。但是，这里的缺点是以此方式改性的多异氰酸酯基团不能进行交联反应形成氨基甲酸乙酯基团，这会对涂料的性质造成不利的影响，诸如影响溶剂和化学耐受性。而且，这些硅烷改性的多异氰酸酯产生了对特定成膜粘合剂不相容的实例。

本发明的目的是提供一种新型的封端多异氰酸酯，其有机溶液具有长期稳定性，并且即使在数月后也不容易因为例如结晶而凝固。

现在已发现，通过在对游离 NCO 官能团封端后，有针对性地引入含有烷基-氨基的缩二脲结构来改性的多异氰酸酯以有机溶液的形式存在时是储存稳定的，并且不再那么容易由于结晶而凝固。

发明内容

本发明提供一种基于脂族和/或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯，

-该多异氰酸酯中至少 95 摩尔%的异氰酸酯基团被至少一种封端剂封端，并且该多异氰酸酯

-含有 4.0 重量%至 21.0 重量%的封端的和游离的 NCO 基团(以 NCO 计算，分子量=42)，

它的特征在于这些多异氰酸酯含有 1 重量%至 20 重量%的通式为 R^1R^2N 的作为缩二脲基团组成部分的烷基氨基基团，其中 R^1 和 R^2 各自独立地为脂族或脂环族 C_1-C_{12} 烷基。

本发明还提供一种制备本发明的多异氰酸酯的方法，其中

A) 在第一步中使 a) 与 b) 进行反应，从而使 a) 中 2 摩尔%至 96 摩尔%的 NCO 基团转化为脲基团，其中

a) 为至少一种 NCO 含量(以 NCO 计算; 分子量=42)为 8.0 重量%至 28.0 重量%、平均 NCO 官能度 ≥ 2 的多异氰酸酯,

b) 为至少一种通式为 R^1R^2NH 的烷基胺, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为脂族、芳脂族或脂环族 C_1-C_{12} 烷基, 且

B) 这些脲基团中的一些或全部随后,

c) 任选地在催化剂存在下,

进一步与 a) 的其它 NCO 基团反应, 形成缩二脲基团, 以及

C) 最后, 任何剩余的游离 NCO 基团用

d) 封端剂

进行封端, 至少达到 95 摩尔%的封端程度。

具体实施方式

作为组分 a) 的多异氰酸酯, 可使用任何基于脂族、脂环族和/或芳脂族二异氰酸酯并含有单独存在或以期望的相互混合的形式存在的脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯, 这些多异氰酸酯具有的残余单体二异氰酸酯含量最好少于 0.5 重量%。母体二异氰酸酯或三异氰酸酯是通过光气化过程还是无光气化过程制得是不重要的。

合适的二异氰酸酯的实例包括: 1,4-二异氰酸基丁烷, 1,6-二异氰酸基己烷 (HDI), 2-甲基-1,5-二异氰酸基戊烷, 1,5-二异氰酸基-2,2-二甲基-戊烷, 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷, 1,10-二异氰酸基癸烷, 1,3-和 1,4-二异氰酸基环己烷, 2,6-和 2,4-二异氰酸基-1-甲基环己烷, 1,3-和 1,4-双-(异氰酸基甲基)环己烷, 1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI), 2,4'-和 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷, 1-异氰酸基-1-甲基-4(3)异氰酸基甲基环己烷 (IMCI), 双(异氰酸基甲基)-降冰片烷, 1,3-和 1,4-双(2-异氰酸基丙-2-基)苯(TMxDI)。

优选的是具有异氰脲酸酯结构和/或亚氨基噁二嗪二酮结构且基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的多异氰酸酯 a)。

可使用通式为 R^1R^2NH 的仲胺作为烷基胺 b), 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为脂族、芳脂族或脂环族 C_1-C_{12} 烷基或芳烷基。

特别优选的是二异丙基胺、N,N-叔丁基苄基胺、二环己基胺或这些化合物的混合物, 尤其优选的是二异丙基胺。

作为封端剂 d), 可使用所有用作 b) 的物质, 还有 1,2,4-三唑、乙酰乙酸烷基酯和丙二酸二烷基酯或任何这些化合物的合适的混合物。特别优选使用二异丙基胺、1,2,4-三唑、乙酰乙酸烷基酯和丙二酸二烷基酯或这些化合物的混合物。尤其优选使用二异丙基胺。

一个优选的实施方式是使用同样的烷基胺作为组分 b) 的缩二脲化剂和组分 d) 的封端剂, 特别是使用二异丙基胺同时用于这两个目的。依据此优选的实施方式, 可首先向多异氰酸酯 a) 中加入较多的组分 b), 使它们反应形成脲, 所谓较多是超过了达到 c) 所指定的二烷基氨基基团含量所必需的量, 且随后仅将部分所得的脲基团反应形成缩二脲。但是, 优选地, 所存在的 NCO 基团中只有最多 50 当量%、较优的是最多 30 当量% 在缩二脲化之前被转化为脲基团。

在本发明的方法中, 原料组分 a) 和 b) 在 0 至 180°C、较优的是 20 至 150°C 的温度下相互反应, 从而首先使所有组分 b) 的氨基基团通过与 NCO 基团反应生成脲, 然后至少部分的这些最初形成的脲基团任选地在催化剂 c) 存在下进一步反应生成缩二脲基团。

在一优选的实施方式中, 进行多异氰酸酯 a) 与缩二脲化剂 b) 的反应, 使得生成脲的转化反应在 0 至 100°C、较优的 20°C 至 80°C 下进行, 随后最初形成的脲基团与游离的异氰酸酯基团在 100°C 至 180°C、较优的 120°C 至 150°C 下反应。在本发明的方法中, 转化过程可通过例如 NCO 含量的滴定测定法来监视。

可使用催化剂 c) 来加快缩二脲化反应。合适的例子包括酸, 优选 α , α , α -取代的乙酸衍生物, 更优选羟基新戊酸和新戊酸。

可任选使用的催化剂 c) 的量以反应物 a) 和 b) 的总重量为标准计为 0.0001 重量% 至 5 重量%, 较优的是 0.05 重量% 至 1 重量%。

当达到目标 NCO 含量时, 形成缩二脲的反应即被终止。这可以通过例如将反应混合物冷却到室温来完成。

缩二脲化反应之后是与封端剂 d) 反应形成本发明的封端多异氰酸酯。

封端反应依据本领域技术人员已知的方法，通过直接将剩余的游离 NCO 基团与封端剂反应来进行，其中 NCO 基团对封端剂 d) 的摩尔比为 0.95 至 1.5，较优的是 0.98 至 1.05，更优的是 1:1。

若不同的物质用作组分 b) 和 d)，也是能够甚至在缩二脲化反应结束之前，就将存在的部分 NCO 基团与封端剂 d) 进行反应的。不管所采用是什么步骤，本发明的多异氰酸酯中至少 95 摩尔%、较优的至少 98 摩尔%、更优的至少 99.5 摩尔%的 NCO 基团为封端形式。

本发明方法可任选地在合适的对于异氰酸酯基团呈惰性的溶剂中进行。合适的溶剂的实例是本领域技术人员常用的漆溶剂，诸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、1-甲氧基丙基-2-乙酸酯、3-甲氧基正丁基乙酸酯、丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、氯苯。同样合适的还有主要含有相对高取代的芳族的混合物，诸如市场上所称的溶剂石脑油 (Solvent Naphtha)、Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA)、Cypar[®]、Cyclo Sol[®]、Tolu Sol[®]、Shellsol[®] (都来自 Shell Chemicals, Eschborn, DE)。或者，为了例如降低粘度的目的，溶剂可在本发明的封端多异氰酸酯制备完成后加入。在此情况下，也可使用如异丁醇之类的醇，因为此时所有存在的 NCO 基团都已与组分 b) 和 d) 的异氰酸酯活性基团反应了。

优选的溶剂是丙酮、乙酸丁酯、2-丁酮、1-甲氧基丙基-2 乙酸酯、二甲苯、甲苯、异丁醇、含有相对高取代的芳族的混合物，例如市场上所称的溶剂石脑油、Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA)、Cypar[®]、Cyclo Sol[®]、Tolu Sol[®]、Shellsol[®] (都来自 Shell Chemicals, Eschborn, DE)。

在一优选的实施方式中，溶剂直到缩二脲反应(步骤 B)完成之后才加入。

本发明的组合物可用作涂料或制备聚氨酯材料的组成成分。特别是它们可用作单组分烘干清漆的交联组分，尤其用于塑料涂覆、汽车 OEM 终饰或卷材涂装。

本发明还提供单组分烘烤体系，其包括：

- I)一种或多种本发明类型的封端多异氰酸酯,
- II)一种或多种的 NCO-活性化合物, 其基于这些基团的平均官能度 >1.5 ,
- III)任选的溶剂
- IV)任选的助剂和/或添加剂。

为了制备单组分烘干清漆, 将依据本发明的组分I)的封端多异氰酸酯与涂料技术中已知的组分 II)的涂料粘合剂混合, 如果合适的话再混入一些其它的组分, 例如溶剂和/或助剂和/或添加剂, 诸如增塑剂、均化助剂、颜料、填充剂或用来加速交联反应的催化剂。必须小心谨慎以确保混合是在低于封端 NCO 基团能够与其它组分发生反应的温度下进行。混合优选在 15°C 至 100°C 之间的温度下进行。

用作单组分烘干清漆中的涂料粘合剂的化合物每分子中含有平均至少为 1.5、较优的至少为 2 的 NCO 活性基团, 诸如羟基、巯基、未取代或取代氨基或羧酸基团, 其中的化合物与本发明的组合物交联。

使用的涂料粘合剂优选二羟基或多羟基化合物, 诸如多羟基聚酯、多羟基聚醚或其它含有羟基的聚合物, 实例为其本身已知且羟值以 100% 形式产物为标准计为 20 至 200 毫克 KOH/克、较优的 50 至 130 毫克 KOH/克的多羟基聚丙烯酸酯、或多羟基碳酸酯、或多羟基氨基甲酸乙酯。

合适的聚酯多元醇的实例特别是那些本身为聚氨酯化学领域中的技术人员所知的多元醇与不足量的多羧酸和/或多羧酸酐特别是二羧酸和/或二羧酸酐反应的产物, 其中的多元醇包括烷基多元醇, 诸如新戊二醇、乙二醇、1,2-和/或 1,3-丙二醇、1,2-和/或 1,3- 和/或 1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。合适的多羧酸或多羧酸的例子包括辛二酸、乙二酸、丁二酸、衣康酸、庚二酸、壬二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、马来酸、这些酸与环戊二烯的 Diels-Alder 加成产物、富马酸或二聚和/或三聚脂肪酸, 以及上述这些酸的酸酐。为了制备聚酯多元醇, 当然可以使用任何期望的所列举的多元醇的混合物或任何期望的所列举的酸和/或酸酐的混合物。例

如，聚酯多元醇的数均分子量(Mn)为 500 至 10000 克/摩尔，800 至 5000 克/摩尔为佳，1000 至 3000 克/摩尔更佳。

聚酯多元醇通过已知的方法制备，如同描述在 Houben-Weyl 的 *Methoden der organischen Chemie*, 第 XIV/2 卷, G. Thieme-Verlag, 1963 版, 第 1 至 47 页中的。任何所需的这些多元醇化合物的亲水改性依据本领域技术人员已知的方法来完成,例如描述在 EP-A 157 291 或 EP-A 427 028 中的。

合适的聚醚多元醇是本身为聚氨酯化学领域中的技术人员所知的合适的诸如水、乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇和/或季戊四醇之类的 2 价至 4 价的原料分子的乙氧基化和/或丙氧基化的产物。

多羟基聚丙烯酸酯是苯乙烯与简单的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯的常规共聚物，羟基基团通过使用羟基烷基酯引入，例如这些酸的 2-羟基乙基、2-羟基丙基、2-、3-或 4-羟基丁基酯。

也可以通过将可任选地含有溶剂的本发明的封端多异氰酸酯连同一种亲水改性过的含有羟基的聚合物一起分散在水中来制备水性的 1K 聚氨酯涂料。亲水改性过的含有羟基的聚合物可含有作为亲水化基团的阴离子、阳离子和非离子基团，实例为磺酸根、羧酸根和聚醚基团。

结合二醇和多元醇所得到的 1K 聚氨酯涂料特别适合于生产高级涂料。NCO 活性基团对封端和未封端的 NCO 基团的当量比较优的为 0.5 至 3，更优的为 0.90 至 1.5，特别优的为 1.00 至 1.25。

除本发明的多异氰酸酯外，如果有需要的话，也可以使用其它的对于组分II)的化合物具有活性的化合物作为其它的交联剂组分。此类化合物的实例包括氨基树脂和/或含有环氧基团的化合物。认为是氨基树脂的树脂是涂料技术中已知的蜜胺和甲醛的缩合产物或脲和甲醛的缩合产物。所有常规的用含有 1 至 4 个碳原子的饱和一元醇醚化的或未醚化过的蜜胺甲醛缩合产物都是合适的。若使用了其它交联剂组分，具有 NCO 活性基团的粘合剂的量必须与之相适应。

任选的助剂或添加剂的实例包括抗氧化剂如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-羟基苯基苯并三唑型的紫外吸收剂或氮原子上取代或未取代的 HALS

化合物型的光稳定剂，诸如 Tinuvin®292 和 Tinuvin®770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, 德国)或其它标准商品稳定剂，例如在 "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) 和 "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, 第 181-213 页)中所描述的，或任何所需的这些化合物的混合物。另外也可以使用含有酰肼基团和/或 羟基官能的稳定剂，诸如 EP-A 0 829 500 中所描述的肼与碳酸丙烯酯的加合物。

优选的应用是在含溶剂的涂料中使用。将会明白，在水性涂料中或在虽然不那么优选的粉末涂料中使用也是可以的。

这些涂料可用来涂覆各种基材，特别是涂覆金属和塑料。基材可能已涂覆了其它涂料膜，所以通过用包括本发明的组合物的涂料进行涂覆来施涂另一层涂料膜。

本发明的封端多异氰酸酯可用作制备例如在工业涂料和汽车 OEM 终饰中使用的烘干清漆。为此目的，本发明的涂料可通过刮涂、浸涂、喷涂如压缩空气喷涂或无空气喷涂、以及静电涂覆-高速旋转锥涂来施涂。

基材可能已涂覆了其它涂料膜，所以通过用包括本发明的组合物的涂料进行涂覆来施涂另一层涂料膜。例如，干燥的膜厚度为 10 至 120 微米。干燥的膜通过在 90°C 至 160°C、较优的 110°C 至 140°C 的温度范围内烘烤来固化。本发明的封端多异氰酸酯可用来制备连续卷材涂装所用的烘烤清漆，此时可得到最大的烘烤温度，也就是本领域技术人员所知的峰值金属温度 (PMT)，它在 130°C 至 300°C 之间，较优的在 190°C 至 260°C 之间，并且干燥膜的厚度例如为 3 至 40 微米。

实施例

在以下的实施例中，除非有相反指示，所有的百分数都为重量百分数。

固体含量和 BNC0 含量是计算的变量，它们按下列方式计算：

固体含量% = [(总重量-溶剂的总重量)/总重量] × 100%；

BNC0 含量% = [(封端 NCO 基团的当量 × 42)/总重量] × 100%。

NCO 含量依据 DIN 53 185 通过滴定来确定。

封端反应的结束是通过 IR 光谱测量来检测的,所用仪器是加拿大魁北克的 Bomen 的 Arid-Zone[®]光谱仪(NCO 振动在 2200 至 2250 厘米⁻¹)。

室温的参考值应理解为在 23±3℃。

原料:

多异氰酸酯 1

含有异氰脲酸酯基团的 HDI 基多异氰酸酯,它的 NCO 含量(基于 NCO,分子量=42)为 21.7 重量%,具有的平均异氰酸酯官能度为 3.4(通过 GPC 测量),单体 HDI 含量为 0.1%。室温下的粘度为 3000mPas(毫帕秒)。

多异氰酸酯 2

含有亚氨基噁二嗪二酮基团的 HDI 基多异氰酸酯,它的 NCO 含量(基于 NCO,分子量=42)为 23.2 重量%,具有的平均异氰酸酯官能度为 3.3(通过 GPC 测量),单体 HDI 含量为 0.1%,依据 EP-A 798299 制得。室温下的粘度为 700mPas。

实施例 1(本发明)

含有二异丙基胺缩二脲基团的多异氰酸酯,二异丙基胺封端

将 193.5 克(1.00 当量)的多异氰酸酯 1 与 50.5 克(0.5 当量)的二异丙基胺在搅拌下于干燥的氮气中混合,观察到微弱放热。将批料进一步加热到 140℃,然后加入 1.00 克的羟基新戊酸,在此温度下搅拌 5 小时。此时测得 NCO 的含量为 5.5 重量%(相当于 0.32 当量的 NCO),将批料冷却到室温,用 75 克异丁醇和 75 克乙酸甲氧基丙基酯(MPA)稀释,随后与 32.3 克二异丙基胺混合。封端反应结束后(IR 光谱上 NCO 带消失),得到 426.3 克无色澄清的产物,该产物具有如下特征:

23℃时粘度: 3200mPas;

缩二脲基团中烷基氨基基团 NCH(CH₃)₂的量: 4.3%(0.18 当量);

封端 NCO 基团含量(M=42): 8.1%(0.82 当量 BNCO);

固体含量: 64.8%。

产物在室温下储存 3 个月后,既没有观察到溶液的混浊,也没有发现任何类型的固体沉淀或结晶。

实施例 2(本发明)

含有二异丙基胺缩二脲基团的多异氰酸酯，二异丙基胺封端

将 181.0 克(1.00 当量)的多异氰酸酯 2 与 5.05 克(0.05 当量)的二异丙基胺在搅拌下于干燥的氮气中混合，观察到微弱放热。将批料进一步加热到 140℃，并在此温度下搅拌 2 小时。此时测得 NCO 的含量为 20.3 重量%(相当于 0.90 当量的 NCO)，将批料冷却到室温，用 75 克异丁醇和 75 克乙酸甲氧基丙基酯(MPA)稀释，随后与 90.9 克二异丙基胺混合。封端反应结束后(IR 光谱上 NCO 带消失)，得到 426.95 克无色澄清的产物，该产物具有如下特征：

23℃时粘度：2590mPas；

缩二脲基团中烷基氨基基团 $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ 的量：2.4%(0.1 当量)；

封端 NCO 基团含量(M=42)：8.6%(0.9 当量)；

固体含量：65%。

产物在室温下储存 3 个月后，既没有观察到溶液的混浊，也没有发现任何类型的固体沉淀或结晶。

以下描述的是基于同样的原料多异氰酸酯和同样的封端剂制得的不含缩二脲基团的产物。

实施例 3(对比例)

含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，二异丙基胺封端

用 79.3 克乙酸甲氧基丙基酯(MPA)稀释 193.5 克多异氰酸酯 1，并在搅拌和干燥氮气下加入 101.0 克二异丙基胺，观察到微弱放热。加料完成后，将混合物加热到 70℃，在此温度下搅拌 30 分钟后，将批料冷却到室温。随后游离的异氰酸酯基团在 IR 光谱中不再检测得到。最后，再用 79.3 克异丁醇稀释产物，得到澄清、基本无色的产物，该产物具有如下特征：

23℃时粘度：2070mPas；

封端 NCO 基团含量(分子量=42)：9.3%；

固体含量：65%。

产物在室温下储存 14 天后，因结晶而造成的凝固开始。在室温下储存

18 天后，形成固态、白色、不透明的团块。

实施例 4(对比例)

含有亚氨基噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯，二异丙基胺封端

用 76.0 克乙酸甲氧基丙基酯(MPA)稀释 181.0 克多异氰酸酯 2,并在搅拌和干燥氮气下加入 101.0 克二异丙基胺，观察到微弱放热。加料完成后，将混合物加热到 70℃，在此温度下搅拌 30 分钟后，将批料冷却到室温。在此之后，游离的异氰酸酯基团在 IR 光谱中不再检测得到。随后，再用 76.0 克异丁醇稀释产物，得到澄清、基本无色的产物，该产物具有如下特征：

23℃时粘度：1560mPas；

封端 NCO 基团含量(分子量=42)：9.7%；

固体含量：65%。

产物在室温下储存 14 天后，因结晶造成的凝固开始。在室温下储存 18 天后，形成固态、白色、不透明的团块。

实施例 5(本发明)

含有二异丙基胺缩二脲基团的多异氰酸酯，丙二酸二乙酯封端

将 193.5 克(1.00 当量)的多异氰酸酯 1 与 5.05 克(0.05 当量)的二异丙基胺在搅拌下于干燥的氮气中混合，观察到微弱放热。将批料进一步加热到 140℃，并在此温度下搅拌 2 小时。此时测得 NCO 的含量为 19.0 重量% (相当于 0.90 当量的 NCO)，将批料冷却到室温，并用 183.3 克乙酸丁酯稀释。加入 96 克丙二酸二乙酯，并将 48 克丙二酸二乙酯、0.65 克甲醇钠和 1.5 克甲醇的混合物以使放热反应过程中的温度不超过 70℃的速率滴入。在此温度下搅拌 120 分钟后，将批料冷却。在此之后，IR 光谱上不再检测得到游离的异氰酸酯基团。得到 526.5 克无色、澄清的产物，该产物具有如下特征：

23℃时粘度：2200mPas；

缩二脲基团中烷基氨基基团 $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ 的量：1.9% (0.1 当量)；

封端 NCO 基团含量(M=42)：7.2% (0.9 当量)；

固体含量：65%。

以下描述的是基于同样的原料多异氰酸酯和同样的封端剂制得的不含缩二脲基团的产物。

实施例 6(对比例)

含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，丙二酸二乙酯封端

193.5 克多异氰酸酯 A1)、152.5 克乙酸丁酯和 106.7 克丙二酸二乙酯的混合物在搅拌和干燥氮气下以使放热反应过程中的温度不会超过 70°C 的速率滴入到 53.3 克丙二酸二乙酯、0.72 克甲醇钠和 1.68 克甲醇的混合物中进行混合。在此温度下搅拌 120 分钟后，将批料冷却到室温。在此之后，IR 光谱上不再检测得到游离的异氰酸酯基团。得到澄清、浅黄色的产物，该产物具有如下特征：

封端 NCO 基团含量(分子量=42)：8.3%；

NCO 官能度(GPC)：3.4

固体含量：70%。

产物在室温下储存 24 小时后，结晶现象开始出现；在室温下储存 48 小时后，形成固态、澄清、浅黄色团块。在实施例 5 中的产物在室温下储存 14 天后，仍然观察不到结晶的现象。由此可以清楚的证明本发明的封端多异氰酸酯对于结晶是稳定的。

实施例 8

涂料的制备和涂料性质的测试基于实施例(本发明和对比例)中描述的一些多异氰酸酯。

基于实施例 1 的封端多异氰酸酯和从德国 Leverkusen 的 Bayer AG 公司购得的羟基官能聚酯多元醇 Desmophen[®]T 1665(羟基含量，无溶剂时依据 DIN 53 240/2 约为 2.6%，浓度 65%，溶剂 Solventnaphtha[®]100/异丁醇 31.5:3.5，当量质量 1000)，制备卷材涂料。另外使用的是从德国 Krefeld-Uerdingen 的 Kerr-McGee 购得的白色颜料 Tronox[®] R-KB-4 和其它作为添加剂的从德国 Hamburg 的 Krahn Chemie GmbH 购得的纤维素乙酸丁酯 CAB 531-1、从德国 Mühlheim/Ruhr 的 Brenntag 购得的二月桂酸二丁基锡、从德国 Ludwigshafen 的 BASF AG 购得的 Acronal[®]4 F 和作为溶剂的从

德国 Cologne 的 Deutsche Exxon 购得的 Solvesso[®] 200 S。

表 1 漆的组成

漆	多异氰酸酯		Desmophen [®]	当量比率
			T1665	NCO:OH .
I	实施例 1	100 克	192.9 克	1:1
II	实施例 1	100 克	241.1 克	1:1.5
III	实施例 3	100 克	221.4 克	1:1
IV	实施例 3	100 克	276.8 克	1:1.5

配制漆，使聚酯中的羟基基团对多异氰酸酯中的 NCO 基团的比率为 1:1 至 1.5:1，并使多异氰酸酯和聚酯中的非挥发性组分对颜料的比率为 1:1。基于在多异氰酸酯中和在聚酯中的非挥发性组分的比例，漆含有 0.3 重量%的二月桂酸二丁基锡、1.2 重量%的 CAB 531-1 和 0.3 重量%的 Acronal[®]4F。通过用 Sovesso[®]200S 稀释将施涂粘度调节到 100s 的水平(DIN EN ISO 2431，带有 5 毫米喷嘴的杯/23℃)。

漆料通过刮涂施涂到镀铬铝板上，并在 350℃下在 Aaborg 出品的卷材涂装测试炉中烘烤，在每种情况下都烘烤足以达到表 2 所列的峰值金属温度(PMT)的时间。

表 2 漆的测试结果

漆	I	II	III对比	IV对比
膜厚[微米] [ECCA T1](*1)	20	20	20	20
加氏光泽 20℃/60℃下[ECCA-T2](*1)	45/78	45/75	47/69	57/74
Berger 白度 (PMT 254℃)(*2)	92.4	92.9	92.4	92.5
在 PMT199℃下的 MEK 擦拭 测试, 压力: 约 2 公斤(*3)	75	60	10	4
在 PMT204℃下的 MEK 擦拭 测试, 压力: 约 2 公斤(*3)	>100	>100	<99	>100
在 PMT210℃下的 MEK 擦拭 测试, 压力: 约 2 公斤(*3)	>100	>100	>100	>100
在 PMT216℃下的 MEK 擦拭 测试, 压力: 约 2 公斤(*3)	>100	>100	>100	>100
微硬度渗透深度[微米]HU corr.牛顿/平方毫米(*4)	155.7	155.5	158.2	157.0
Erichsen 杯突交叉测试[6 毫 米][ECCA-T6](*1)	GT 0	GT0	GT0	GT0

(*1) 欧洲卷材涂装协会标准(Standards of the European Coil Coating Association)

(*2) 用 Byk-Gardner 的色导球(color-guide sphere)型设备依据 CIE-L*a*b 标度测量

(3*) 往返擦洗直到漆膜软化

(*4) 用 Fisher 公司的 Fisherscope H100 SMC 测量

在漆III和IV中，在30天后有固体下沉，而在包括来自实施例1的本发明的封端多异氰酸酯的漆I和II即使在储存3个月后也不出现任何结晶的现象。