

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/72 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610051526.8

[43] 公开日 2006 年 10 月 4 日

[11] 公开号 CN 1840559A

[22] 申请日 2006.2.27

[21] 申请号 200610051526.8

[30] 优先权

[32] 2005.3.31 [33] US [31] 11/096,590

[71] 申请人 拜尔材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·R·罗斯勒 C·L·金尼

A·洛克哈特 J·T·加勒特

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

低表面能多异氰酸酯及其在单组分或双组分
涂料组合物中的应用

双组分涂料组合物中的应用。

[57] 摘要

本发明涉及一种多异氰酸酯混合物，其具有以下特征：i) NCO 含量为 5 重量%至 35 重量%，单体二异氰酸酯含量少于 3 重量%，由多异氰酸酯加合物制得，ii) 含有脲基甲酸酯基团，其含量使脲基甲酸酯基团的当量多于氨酯基团的当量，并使多异氰酸酯混合物在 25℃ 储存 1 个月能保持稳定和均一，以及 iii) 含有 0.002 重量%至 50 重量%的硅氧烷基团(以 SiO 计算，分子量 44)，其中，前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准，且硅氧烷基团系通过将异氰酸酯基团与含有一个或多个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应来引入。本发明还涉及一种此多异氰酸酯混合物的制备方法，并涉及该多异氰酸酯混合物任选以封端形式作为异氰酸酯组分在单组分或

1. 一种多异氰酸酯混合物，其特征在于：

i)NCO 含量为 5 重量%至 35 重量%，单体二异氰酸酯含量少于 3 重量%，

5 由多异氰酸酯加合物制得，

ii)含有脲基甲酸酯基团，其含量使脲基甲酸酯基团的当量多于氨基酯基团的当量，并使多异氰酸酯混合物在 25℃储存 1 个月能保持稳定和均一，以及

iii)含有 0.002 重量%至 50 重量%的硅氧烷基团(以 SiO 计算，分子量 44)，

其中，前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准，且硅氧烷
10 基团系通过将异氰酸酯基团与含有一个或多个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应来引入。

2.如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，硅氧烷基团是通过将异氰酸酯基团与含有一个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应来引入。

15 3.如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯加合物包含由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

4.如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯加合物包含由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯制得的含有异
20 脲酸酯基团的多异氰酸酯。

5.如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为 0.2 重量%至 10 重量%的硅氧烷基团。

6.如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为 0.2 重量%至 10 重量%的硅氧烷基团。

25 7.如权利要求 3 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为 0.2 重量%至 10 重量%的硅氧烷基团。

8.如权利要求 4 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为 0.2 重量%至 10 重量%的硅氧烷基团。

9.如权利要求1所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为10重量%至40重量%的硅氧烷基团。

10.如权利要求2所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为10重量%至40重量%的硅氧烷基团。

5 11.如权利要求3所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为10重量%至40重量%的硅氧烷基团。

12.如权利要求4所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,所述多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计为10重量%至40重量%的硅氧烷基团。

13.一种符合下列特征i)、ii)、iii)的多异氰酸酯混合物的制备方法:

10 i)NCO含量为5重量%至35重量%,单体二异氰酸酯含量少于3重量%,由多异氰酸酯加合物制得,

ii)含有脲基甲酸酯基团,其含量使脲基甲酸酯基团的当量多于氨酯基团的当量,并使多异氰酸酯混合物在25℃储存1个月能保持稳定和均一,以及

15 iii)含有0.002重量%至50重量%的硅氧烷基团(以SiO₂计算,分子量44),其中,前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准,所述方法包括:

a)将每摩尔多异氰酸酯加合物的一部分异氰酸酯基团与0.01-500毫摩尔含有一个或多个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应,形成氨酯基团,

20 b)在步骤a)进行之前、进行期间或进行之后加入脲基甲酸酯化催化剂,

c)使足量的在步骤a)中形成的氨酯基团转化为脲基甲酸酯基团,以满足ii)的要求,以及

d)在NCO含量合乎需要时,通过加入催化剂中毒剂和/或通过热灭活催化剂来终止脲基甲酸酯化反应,并且不除去单体二异氰酸酯即回收多异氰酸酯混
25 合物。

14.如权利要求13所述的方法,其特征在于,硅氧烷基团是通过异氰酸酯基团与含有一个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应来引入。

15.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述多异氰酸酯加合物包含由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

16.如权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述多异氰酸酯加合物包含
5 由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

17. 一种单组分或双组分涂料组合物，其含有如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，以及任选的含有异氰酸酯-活性基团的化合物，所述多异氰酸酯混合物任选地用异氰酸酯基团的封端剂封端。

低表面能多异氰酸酯及其在单组分或双组分涂料组合物中的应用

5 发明背景

技术领域

本发明涉及含有脲基甲酸酯基团和硅氧烷基团的低表面能多异氰酸酯,和通过在含有羟基和硅氧烷基团的化合物存在下对多异氰酸酯加合物的异氰酸酯基团进行脲基甲酸酯化来制备上述低表面能多异氰酸酯的方法,以及该低表面能多异氰酸酯在单组分和双组分涂料组合物中的应用。

背景技术

含有封端或未封端形式的多异氰酸酯组分和一般是高分子量多元醇的异氰酸酯-活性组分的聚氨酯涂料组合物是众所周知的。

15 尽管由这些组合物制备的涂层具有许多有价值的性质,但是特别需要的改善的一种性质是表面质量。很难配制出一些能得到表面光滑而没有如凹陷等表面缺陷的涂层的涂料组合物。

据信,这些困难与双组分涂料组合物的高表面张力有关。高表面张力所导致的另一个问题是给清洗涂层带来困难。无论它们可能施涂在何处,涂层很可能被弄脏、涂鸦(graffiti)等。

通过脲基甲酸酯基团在多异氰酸酯中引入氟或硅氧烷基团以减少多异氰酸酯的表面张力以及所得聚氨酯涂料的表面能的方法公开在美国专利 5541281、5574122、5576411、5646227、5691439 和 5747629 中。这些专利所揭示的多异氰酸酯的缺点在于它们是由过量的单体二异氰酸酯与含有氟或硅氧烷基团的化合物反应制得。在反应终止之后,必须通过昂贵的薄膜蒸馏方法将未反应的单体二异氰酸酯除去。另外,当制备低表面能多异氰酸酯时,避免使用任何不需要的设备如蒸馏设备是非常重要的,因为氟或硅氧烷基团会污染生产设备,这样在这些设备被用来制备其它产品之前需要对其进行彻底清洗。

因此,本发明的一个目的是提供表面张力得到降低的涂料组合物,并且因而该涂料组合物适用于制备表面能较低、表面和可清洗性都得到改善的涂层,该涂层还具有已知的聚氨酯涂层其它有价值的性质。本发明的另一个目的是提供达到了前述目的的多异氰酸酯,并且可以无需进行昂贵且有一定难度的除去
5 过量未反应的单体二异氰酸酯的步骤来进行制备。

令人惊喜的是,这些目的可通过下文所述的依据本发明的含有脲基甲酸酯基团和硅氧烷基团的多异氰酸酯混合物来实现。这些多异氰酸酯混合物可由多异氰酸酯加合物而不是单体二异氰酸酯来制备。虽然预计使用较高分子量和任选较高官能度的多异氰酸酯加合物作为原料会得到不溶的、高粘度或凝胶状产
10 物,但是情况并不是这样的。

发明内容

本发明涉及一种多异氰酸酯混合物,其具有以下特征:

i)NCO 含量为 5 重量%至 35 重量%,单体二异氰酸酯含量少于 3 重量%,
15 由多异氰酸酯加合物制得,

ii)含有脲基甲酸酯基团,其含量使脲基甲酸酯基团的当量多于氨基酯基团(urethane group)的当量,并使多异氰酸酯混合物在 25℃储存 1 个月能保持稳定和均一,以及

iii)含有 0.002 重量%至 50 重量%的硅氧烷基团(以 SiO 计算,分子量 44),
20 其中,前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准,且硅氧烷基团系通过将异氰酸酯基团与含有一个或多个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应来引入。

本发明还涉及一种通过步骤 a)、b)、c)和 d)来制备符合下列特征 i)、ii)、iii)的多异氰酸酯混合物的方法:

i)NCO 含量为 5 重量%至 35 重量%,单体二异氰酸酯含量少于 3 重量%,
25 由多异氰酸酯加合物制得,

ii)含有脲基甲酸酯基团,其含量使脲基甲酸酯基团的当量多于氨基酯基团的当量,并使多异氰酸酯混合物在 25℃储存 1 个月能保持稳定和均一,以及

iii)含有 0.002 重量%至 50 重量%的硅氧烷基团(以 SiO 计算,分子量 44),其中,前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准,所述 a)、b)、c)和 d)分别为:

- a)将每摩尔多异氰酸酯加合物的一部分异氰酸酯基团与 0.01-500 毫摩尔的含有一个或多个直接连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物反应,形成氨酯基团, b)在步骤 a)进行前、进行期间或进行后加入脲基甲酸酯化催化剂,
- c)使足量的步骤 a)中形成的氨酯基团转化为脲基甲酸酯基团,以满足 ii)的要求,以及
- 10 d)在 NCO 含量合乎需要时,通过加入催化剂中毒剂和/或通过热灭活催化剂来终止脲基甲酸酯化反应,并且不除去单体二异氰酸酯即回收多异氰酸酯混合物。

本发明还涉及任选封端形式的多异氰酸酯混合物作为异氰酸酯组分在单组分或双组分涂料组合物中的应用。

15

具体实施方式

依据本发明,术语“结合脂(环)族的异氰酸酯基团”指结合脂族和/或脂环族的异氰酸酯基团。

- 依据本发明,多异氰酸酯混合物由多异氰酸酯加合物制得,所述多异氰酸酯加合物由单体多异氰酸酯制得,并且该加合物含有异氰脲酸酯、脲二酮(uretdione)、缩二脲、氨酯、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮、碳二亚胺、酰基脲和/或噁二嗪三酮基团。NCO 含量优选为 5 重量%至 30 重量%的多异氰酸酯加合物包括:
- 20

- 1)含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,其通过 DE-PS 2616416、EP-OS 3765、EP-OS 10589、EP-OS 47452、US-PS 4288586 和 US-PS 4324879 所述的方法制备。异氰酸根合(isocyanato)-异氰脲酸酯一般平均 NCO 官能度为 3-4.5, NCO 含量为 5 重量%至 30 重量%、优选 10 重量%至 25 重量%、最优选 15 重量%至 25 重量%。
- 25

2)脲二酮二异氰酸酯，其可通过在合适的如三烷基磷之类的催化剂存在下使二异氰酸酯的异氰酸酯基团部分发生低聚合反应来制备，该脲二酮二异氰酸酯可与其它脂族和/或脂环族多异氰酸酯混合使用，特别是与上述(1)中所述的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯混合使用。

3)含有缩二脲基团的多异氰酸酯,其可根据美国专利号 3124605、3358010、3644490、3862973、3906126、3903127、4051165、4147714 或 4220749 中所描述的方法使用共反应剂来制备,这些共反应剂例如水、叔醇、伯单胺和仲单胺、以及伯二胺和/或仲二胺。这些多异氰酸酯的 NCO 含量优选为 18 重量%至 22 重量%。

10 4)含有亚氨基噁二嗪二酮基团和任选的异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，其可在特殊的含有氟的催化剂存在下制备，如 DE-A 19611849 所描述的。这些多异氰酸酯一般平均 NCO 官能度为 3 至 3.5，NCO 含量为 5 重量%至 30 重量%、优选 10 重量%至 25 重量%，最优选 15 重量%至 25 重量%。

15 5)含有碳二亚胺基团的多异氰酸酯，其可通过在已知的碳二亚胺化催化剂存在下由二异氰酸酯或多异氰酸酯进行低聚合来制备，如 DE-PS 1092007、US-PS 3152162 和 DE-OS 2504400、2537685 和 2552350 中所描述的。

6)含有噁二嗪三酮基团且含有两摩尔二异氰酸酯和一摩尔二氧化碳的
20 反应产物的多异氰酸酯。

优选的多异氰酸酯加合物是含有异氰脲酸酯、脲二酮、缩二脲和/或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯，特别是含有异氰脲酸酯基团和任选脲二酮或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯。适用于制备多异氰酸酯加合物的单体二异氰酸酯包括那些用通式



所表示的二异氰酸酯，

其中，R 表示有机基团，其通过从分子量约为 140 至 400 的有机二异氰酸酯中除去异氰酸酯基团而得到。优选的二异氰酸酯是那些其中 R 表示具有

4-40、优选 4-18 个碳原子的二价脂族烃基，具有 5-15 个碳原子的二价脂族环烃基，具有 7-15 个碳原子的二价芳脂族烃基或具有 6-15 个碳原子的二价芳族烃基的二异氰酸酯。

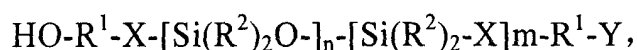
合适的有机二异氰酸酯的例子包括 1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-2-异氰酸甲酯基环戊烷、1-异氰酸根合-3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、双-(4-异氰酸根合环己基)-甲烷、2,4'-二环己基-甲烷二异氰酸酯、1,3-和 1,4-双-(异氰酸甲酯基)-环己烷、双-(4-异氰酸根合-3-甲基-10 -环己基)-甲烷、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-和/或-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸甲酯基环己烷、2,4-和/或 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、1,3-和/或 1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-和/或 4,4'-二苯基-甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯和它们的混合物。

也可以使用含有 3 个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯，诸如 4-异氰酸甲酯基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯和芳族多异氰酸酯，诸如 4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯和通过苯胺/甲醛缩合产物进行光气化反应制得的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(polyphenyl polymethylene polyisocyanate)。

优选的有机二异氰酸酯包括 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3-异氰酸甲酯基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、双-(4-20 异氰酸根合环己基)-甲烷、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-和/或-1,4-苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯和 2,4-和/或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

适用于制备依据本发明的多异氰酸酯混合物的合适的含有羟基和硅氧烷基团的化合物是那些含有一个或多个(优选一个或两个，更优选一个)直接25 连接在碳原子上的羟基和一个或多个硅氧烷基团的化合物，其中硅氧烷基团优选以二甲基硅氧烷基团， $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 的形式存在。

这些化合物的例子是对应于下列通式的化合物



其中,

R^1 表示任选的惰性取代的、二价烃基, 优选亚烷基(alkylene)(诸如, 亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基)或聚氧化烯基团(诸如, 聚氧乙烯或聚氧丙烯基团),

- 5 R^2 表示氢或任选惰性取代的低级烷基、苯基或苄基, 优选甲基或乙基, 更优选甲基,

X 表示 R^1 基团和硅原子之间的键, 例如共价键, -O-或-COO-,

Y 表示氢或 OH,

m 是 0 或 1, 以及

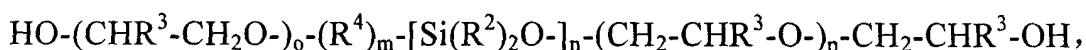
- 10 n 是 1-1000 的整数, 优选 2-100, 更优选 4-15。

惰性取代基是那些不影响硅氧烷化合物与多异氰酸酯反应或异氰酸酯基团的脲基甲酸酯化反应的取代基。例子包括卤素原子, 诸如氟。

含有一个异氰酸酯-活性基团、其中 R^1 表示氧化烯基团的化合物的例子是对应于下列通式的化合物

- 15 $HO-(CHR^3-CH_2O)_o-(R^4)_m-[Si(R^2)_2O]_n-[Si(R^2)_2-X']_m-R^4-H,$

含有不止一个异氰酸酯-活性基团、其中 R^1 表示氧化烯基团的化合物的例子是对应下列通式的化合物



其中,

- 20 R^2 、m 和 n 如上所定义,

R^3 表示氢或具有 1-12 个碳原子的烷基, 优选氢或甲基,

R^4 表示任选惰性取代的、二价烃基, 优选亚烷基(诸如, 亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基),

X' 表示 R^4 基团和硅原子之间的键, 例如共价键, -O-或-COO-,

- 25 o 是 1-200 的整数, 优选 2-50, 更优选 4-25, 以及

p 是 0-200 的整数, 优选 2-50, 更优选 4-25。

这些硅氧烷化合物通过合适的硅氧烷与一定量的环氧烷烃(优选环氧乙烷或环氧丙烷)反应来制备, 环氧烷烃的量应足以制得所需硅氧烷含量的

化合物。

其它合适的含有硅氧烷的化合物可以是直链、支链或环状的，分子量(数均分子量，由凝胶渗透色谱测定，用聚苯乙烯作为标准)高达 50000，优选高达 10000，更优选高达 6000，最优选高达 2000。这些化合物一般 OH 5 值大于 5，优选大于 25，更优选大于 35。此类化合物揭示在“硅化合物(Silicon Compounds)”，第 5 版中，可从 Hüls America, Inc 购得。

为了制备依据本发明的多异氰酸酯混合物，含硅氧烷的化合物对多异氰酸酯加合物的最小比例是对于每摩尔的多异氰酸酯加合物为约 0.01 毫摩尔、优选约 0.1 毫摩尔、更优选约 1 毫摩尔的含硅氧烷的化合物。含硅氧烷 10 的化合物对多异氰酸酯加合物的最大量是对于每摩尔的多异氰酸酯加合物为约 500 毫摩尔、优选约 100 毫摩尔、更优选约 20 毫摩尔的含硅氧烷的化合物。对硅氧烷的量加以选择，使所得的多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计的最少为 0.002 重量%、优选 0.02 重量%、更优选 0.2 重量%的硅氧烷基团(以 SiO 计算，分子量 44)，以固体为基准计的最多为 50 重量%、优 15 选 10 重量%、更优选 7 重量%、最优选 3 重量%的硅氧烷基团。

制备含有脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯混合物的合适方法是已知的，且描述在美国专利 3769318、4160080、4177342 和 4738991 中，其内容通过参考引用于此。脲基甲酸酯化反应可在 50℃至 250℃、优选 60℃至 150℃、更优选 70℃至 120℃的温度下进行。可通过降低反应温度、除去催化 20 剂(例如，抽真空)或加入催化剂中毒剂来终止反应。在反应被终止后，不需要通过例如薄膜蒸发的方法来除去未反应的单体二异氰酸酯，因为单体二异氰酸酯含量低的多异氰酸酯加合物被用作原料。

脲基甲酸酯化反应可在无溶剂的条件下或在对异氰酸酯基团惰性的溶剂存在下进行，优选在无溶剂条件下进行，特别是当使用液体原料时。根 25 据本发明产品的应用范围，可使用低沸点至中等沸点的溶剂或高沸点溶剂。合适的溶剂包括：酯，诸如乙酸乙酯或乙酸丁酯；酮，诸如丙酮或丁酮；芳族化合物，诸如甲苯或二甲苯；卤代烃，诸如二氯甲烷和三氯乙烷；醚，诸如二异丙醚；以及烷烃，诸如环己烷、石油醚或挥发油(ligroin)。

依据本发明的方法可以间歇或连续方式进行,例如,如下文所述。将原料多异氰酸酯加合物除去湿气,任选与惰性气体一起加入到合适的搅拌釜或管中,并任选与对异氰酸酯基团惰性的溶剂如甲苯、乙酸丁酯、二异丙醚或环己烷混合。依据若干实施方式,可将前述的含有羟基和硅氧烷基团的化合物加入到反应器中。它们可在多异氰酸酯加合物加入到反应器之前,与原料多异氰酸酯加合物预反应形成氨酯;它们可与多异氰酸酯加合物混合,然后加入到反应器中;它们可在多异氰酸酯加合物加入前或加入后(优选加入后)单独加入到反应器中;或在将溶液加入到反应器中之前将催化剂溶解在这些化合物中。

10 通过用如滴定、折光指数或 IR 分析等合适的方法测定 NCO 含量来观察反应进程。这样,可在所需的脬基甲酸酯化反应程度上终止反应。例如,以多异氰酸酯加合物原料中的初始异氰酸酯基团含量为基准计,可在 NCO 含量减少 5 重量%至 80 重量%、优选 10 重量%至 60 重量%、更优选 20 重量%至 50 重量%后,终止脬基甲酸酯化反应。

15 依据本发明得到的多异氰酸酯混合物的平均官能度为约 2 至 7,优选 2 至 4; NCO 含量为 10 重量%至 35 重量%,优选 10 重量%至 30 重量%,更优选 15 重量%至 30 重量%;单体二异氰酸酯含量少于 3 重量%,优选少于 2 重量%,更优选少于 1 重量%。多异氰酸酯混合物的脬基甲酸酯基团含量(以 N_2 , C_2 , H , O_3 计算,分子量 101)优选至少为 0.001 重量%,更
20 优选至少为 0.01 重量%,最优选至少为 0.5 重量%。脬基甲酸酯基团含量的上限优选为 20 重量%,更优选 10 重量%,最优选 5 重量%。前述的百分数是以多异氰酸酯混合物的固体含量为基准。

依据本发明的产物是含有脬基甲酸酯基团和硅氧烷基团的多异氰酸酯混合物。取决于反应过程中所维持的温度和异氰酸酯基团消耗的程度,产物也可含有剩余的未转化为脬基甲酸酯基团的氨酯基团。当优选至少有 50
25 %、更优选至少有 70%、最优选至少有 90%的由含硅氧烷的羟基化合物所形成的氨酯基团转化为脬基甲酸酯基团时,则不需要使脬基甲酸酯基团的当量值超过氨酯基团的当量值,以及使多异氰酸酯混合物含有足够多的脬

基甲酸酯基团以确保多异氰酸酯混合物在 25℃ 储存 1 个月能保持稳定和均一。如果多异氰酸酯混合物含有的脲基甲酸酯基团不足，在储存的过程中，混合物会变混浊，并且会发生不溶组分的逐渐沉降。

依据本发明的产物是通过与含有至少两个异氰酸酯活性基团的化合物
5 反应生成多异氰酸酯聚加成产物的有价值的原料。依据本发明的产物也可以湿固化形成涂层。优选产物是单组分或双组分涂料组合物，更优选是聚氨酯涂料组合物。当多异氰酸酯未封端时，得到双组分组合物。相反，当多异氰酸酯封端时，则得到单组分组合物。

在本发明的多异氰酸酯混合物用于涂料组合物前，可将它们先与其它
10 已知的多异氰酸酯掺混，这些已知的多异氰酸酯例如含有缩二脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、氨酯、脲、碳二亚胺和/或脲二酮基团的多异氰酸酯加合物。必须与这些其它的多异氰酸酯掺混的本发明多异氰酸酯混合物的量取决于本发明多异氰酸酯混合物中硅氧烷的含量、所得涂料组合物的预定应用和此应用所需的低表面能性质。

15 为了得到低表面能性质，所得的多异氰酸酯掺混物应含有以固体为基准计最少为 0.002 重量%、优选 0.02 重量%、更优选 0.2 重量%的硅氧烷基团(分子量 44)，以固体为基准计最多为 10 重量%、优选 7 重量%、更优选 3 重量%的硅氧烷基团(分子量 44)。虽然硅氧烷基团含量超过 10 重量%也适合提供低表面能涂层，但是硅氧烷含量更高并不会进一步改善表面能。
20 通过了解依据本发明的多异氰酸酯混合物的硅氧烷含量和所得多异氰酸酯掺混物中所需的硅氧烷含量，可容易确定多异氰酸酯混合物和其它多异氰酸酯的相对量。

依据本发明，任何依据本发明的多异氰酸酯混合物可与其它多异氰酸酯进行掺混，前提是所得的掺混物具有本发明多异氰酸酯混合物所需的最少的硅氧烷含量。但是，待掺混的多异氰酸酯混合物优选的硅氧烷含量最
25 小值为 5 重量%、更优选 10 重量%，优选的硅氧烷含量最大值为 50 重量%、更优选 40 重量%、最优选 30 重量%。然后可将这些所谓的“浓缩物(concentrates)”与其它多异氰酸酯掺混，形成多异氰酸酯掺混物，该掺混物

可用于制备具有低表面能特征的涂层。

制备硅氧烷含量高的浓缩物，并随后使它们与不含硅氧烷的多异氰酸酯掺混，可以得到若干优点。首先，可以将许多产物转化为低表面能的多异氰酸酯，同时只产生一种浓缩物。通过将市售的多异氰酸酯与浓缩物掺混，形成此类低表面能的多异氰酸酯，无需单独制备含硅氧烷和不含硅氧烷形式的各产物。最高硅氧烷含量的一个可能的缺点是小部分原料多异氰酸酯加合物的所有异氰酸酯基团会反应。这些不含有异氰酸酯基团的分子不能反应成为所需的涂料，因而对最终涂层的性质造成不利的影响。

优选的与依据本发明的产物反应的反应参与者(reaction partner)是多羟基聚酯、多羟基聚醚、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚内酯、多羟基聚氨酯、多羟基聚环氧化物和任选的聚氨酯涂料技术中已知的低分子量多元醇。多胺，特别是封端形式的多胺，例如多酮亚胺、噁唑烷或多醛亚胺也是合适的本发明产物的反应参与者。合适的还有含有仲氨基团的聚天冬氨酸衍生物(天冬氨酸酯)，其也用作活性稀释剂。

为了制备涂料组合物，对多异氰酸酯组分和异氰酸酯活性组分的量加以选择，以使异氰酸酯基团(以封端或未封端形式存在)对异氰酸酯-活性基团的当量比约为 0.8 至 3，优选约 0.9 至 1.5。涂料组合物可在环境温度或提高的温度下固化。

为了加快硬化，涂料组合物可含有已知的聚氨酯催化剂，例如：叔胺，诸如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N-甲基-哌啶、五甲基二亚乙基三胺、1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷和 N,N'-二甲基哌嗪；或金属盐，诸如氯化铁(III)、氯化锌、2-乙基己酸锌、乙基己酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)和甘醇酸铝。

依据本发明的产物也是用于制备单组分涂料组合物，特别是聚氨酯涂料组合物的有价值的原料，其中异氰酸酯基团以被已知的封端剂封端的形式使用。通过使异氰酸酯基团与合适的封端剂以已知的方式进行封端反应，优选反应在提高的温度(例如，约 40℃ 至 160℃)下和在任选的合适的催化剂存在下进行，合适的催化剂如前文所述的叔胺或金属盐。

合适的封端剂包括：一元酚，诸如苯酚、甲酚、三甲基苯酚和叔丁基苯酚；叔醇，诸如叔丁醇、叔戊醇和二甲基苯基甲醇；易于形成烯醇的化合物，诸如乙酰乙酸酯、乙酰丙酮和丙二酸衍生物，例如丙二酸二乙酯；芳族仲胺，诸如 N-甲基苯胺、N-甲基甲苯胺、N-苯基甲苯胺和 N-苯基二甲

5 代苯胺；酰亚胺，诸如琥珀酰亚胺；内酰胺，诸如 ϵ -己内酰胺和 δ -戊内酰胺；吡唑，诸如 3,5-二甲基吡唑；脞，诸如丁酮脞、甲基戊基酮脞和环己酮脞；硫醇，诸如甲硫醇、乙硫醇、丁硫醇、2-巯基苯并噻唑、 α -萘硫醇和十二烷基硫醇；以及三唑，诸如 1H-1,2,4-三唑。

依据本发明的多异氰酸酯混合物也可作为多异氰酸酯组分用在双组分

10 水性涂料组合物中。为了在这些组合物中有效，多异氰酸酯混合物可通过与外来的乳化剂掺混或通过含有阳离子、阴离子或非离子型基团的化合物反应而被赋予亲水性。与亲水化合物的反应可在脞基甲酸酯化反应以引入含有硅氧烷的化合物之前或该反应之后进行。使多异氰酸酯具有亲水性的方法公开在共同待审查的专利美国专利 5194487 和 5200489 中，其内容

15 通过参考引用于此。改性的多异氰酸酯混合物表面张力的减少提高了颜料的分散性和基材的润湿性。

涂料组合物也可以含有其它的添加剂，诸如颜料、染料、填料、流平剂和溶剂。可通过常规的如涂漆、辊涂、浇注或喷涂之类的方法可将涂料组合物施涂到基材上，施涂可以溶液或由熔体来进行。

20 含有本发明多异氰酸酯混合物的涂料组合物所形成的涂层干燥时间良好、对金属基底的粘附性能出乎意料地好，特别耐光，在加热情况下颜色稳定，并且耐磨性强。它们还具有硬度高、有弹性、耐化学性好、高光泽、耐候性好、耐环境腐蚀性好和颜色质量好等特征。最重要的，该涂料组合物具有优良的表面外观和优良的可清洗性。

25 通过以下实施例进一步阐述本发明，但这些实施例不用来限制本发明，除非另有说明，其中所有的份数和百分数都以重量计。

实施例

在实施例中，脞基甲酸酯基团的含量是以假设氨基基团 100% 转化为脞

基甲酸酯基团的理论含量为基准。

硅氧烷醇 0411

丁基起始的、甲醇封端的聚二甲基硅氧烷醇，分子量约为 1000(可从 Chisso Corp.以 Silaplane FM-0411 购得)。

5 **硅氧烷醇 4411**

甲醇封端的聚二甲基硅氧烷二醇，分子量约为 1000(可从 Chisso Corp.以 Silaplane FM-4411 购得)。

多异氰酸酯 3400

含有脲二酮和异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制得，异氰酸酯含量为 21.5%，单体二异氰酸酯含量<0.50%，25℃粘度为 200mPa.s，表面张力为 40 达因/平方厘米(从 Bayer Material Science 以 Desmodur N 3400 购得)。

多异氰酸酯 3600

含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制得，异氰酸酯含量为 22.8%，单体二异氰酸酯含量<0.25%，25℃粘度为 1145mPa.s，表面张力为 45 达因/平方厘米(从 Bayer Material Science 以 Desmodur N 3600 购得)。

多异氰酸酯 2410

含有异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯，由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制得，异氰酸酯含量为 23.6%，单体二异氰酸酯含量<0.30%，25℃粘度为 640mPa.s，表面张力为 40 达因/平方厘米(从 Bayer Material Science 以 Desmodur XP 2410 购得)。

多异氰酸酯 4470

含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯，由异佛尔酮二异氰酸酯制得，异氰酸酯含量为 11.9%，单体二异氰酸酯含量<0.50%，25℃粘度为 670mPa.s，作为浓度为 70%、溶剂为乙酸正丁酯的溶液时表面张力为 40 达因/平方厘米(从 Bayer Material Science 以 Desmodur Z 4470 BA 购得)。

多异氰酸酯 3200

含有缩二脲基团的多异氰酸酯，由 1,6-六亚甲基二异氰酸酯制得，异氰酸酯含量为 23%，单体二异氰酸酯含量<0.70%，25℃粘度为 1750mPa.s，表面张力为 47 达因/平方厘米(从 Bayer Material Science 以 Desmodur N 3200 购得)。

5 液体样品的表面张力

使用 Wihelmy 板式(plate)技术(火焰烧制过的载玻片(flamed glass slides))来测定表面张力。用 Cahn DCA 312 动态接触角分析仪来分析样品。所有样品在分析之前进行搅拌。

膜样品的表面能

- 10 使用 Rame-Hart 测角计来测量水和二碘甲烷的前进角，这两种溶剂分别是极性和非极性溶剂。根据 Owens Wendt 程序由前进角计算包括极性组分和分散组分的总固体表面能。

实施例 1-多异氰酸酯混合物 1 的制备

- 15 将 693 克(3.76 当量，以实际的滴定值为基准)的多异氰酸酯 3600 和 7 克(0.007 当量)的硅氧烷醇 0411 加入到 1 升配有机机械搅拌、冷却水冷凝器、加热套和 N₂ 进口的三颈圆底烧瓶中。在反应边搅拌边加热到 110℃的过程中，将总共 0.10 克辛酸亚锡加入到混合物中。在 110℃保持 5 小时后，NCO 含量达到理论值 22.46%；停止加热，施加冷却水/冰浴。25℃粘度为 1320mPa.s，液体的表面能为 22.6 达因/平方厘米。

20 实施例 2-10—多异氰酸酯混合物 2-10 的制备

使用不同的多异氰酸酯和不同类型、不同量的硅氧烷，按照与实施例 1 中相似的方法制得其它多异氰酸酯混合物。在对比例中使用异丁醇，以表明对于提供低表面能来说硅氧烷醇是需要的。对比例 4 和对比例 5 分别使用与实施例 1 和 2 中同样当量的醇。实施例 1-10 的详细情况列于表 1 中。

表 1

实施例	1	2	3	4(对比例)	5(对比例)
多异氰酸酯	3600	3600	3600	3600	3600
醇	0411	0411	4411	异丁醇	异丁醇
重量%-OH	1	10	1	0.1	0.8
当量%-OH	0.19	1.9	0.37	0.19	1.9
%NCO	22.46	19.73	22.22	22.49	21.46
%SiO	0.5	4.6	0.5	0.0	0.0
%脲基甲酸酯	0.1	0.9	0.1	0.1	1.1
粘度, 厘泊@25	1320	2570	1770	1700	2410
表面张力, 达因/平方厘米	22.6	22.9	25.6	45.4	45.3

实施例	6	7	8	9	10
多异氰酸酯	3400	2410	2410	4470	4470
醇	0411	0411	0411	0411	0411
重量%-OH	1	10	1	1	10
当量%-OH	0.19	0.19	0.19	0.26	2.6
%NCO	21.10	22.28	22.77	11.63	10.67
%SiO	0.5	0.5	0.5	0.4	3.6
%脲基甲酸酯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7
粘度, 厘泊@25	140	890	890	780	740
表面张力, 达因/平方厘米	23.4	23.1	22.5	27.1	24.8

5 实施例 11-14—湿固化涂层的制备

湿固化涂料通过以下步骤制备：用乙酸乙酯稀释表 2 所列的多异氰酸酯混合物，直到粘度约为 200mPa.s，然后加入以固体为基准计的 1 重量%的二月桂酸二丁基锡。使用 2 密耳刮涂棒 (drawdown bar) 将涂料刮涂到标准热塑性聚烯烃(TPO)板上。涂层在环境条件下于实验室工作台上固化过

10 夜。实施例 11-14 的详细情况列于表 2 中。

表 2

实施例	11	12	13	14
多异氰酸酯混合物的实施例号	1	2	4	5
多异氰酸酯混合物的%SiO	0.5	4.6	0.0	0.0
多异氰酸酯混合物的%脲基甲酸酯	0.1	0.9	0.1	1.1
多异氰酸酯混合物, 克	20	20	20	20
溶剂, 克	2.2	5.0	2.2	3.5
催化剂, 克	0.2	0.2	0.2	0.2
表面能, 达因/平方厘米	21	22	36	42

实施例 15-18-双组分涂料组合物的制备

通过将表 3 所列的多异氰酸酯混合物与三官能聚酯多元醇(Desmophen 5 670A-80, 从 Bayer MaterialScience LLC 购得)以 NCO:OH 为 1.05:1.00 的当量比相混合, 并加入 0.05 克二月桂酸二丁基锡(每 100 份多异氰酸酯/多元醇掺混物)来制备双组分涂料组合物。使用 2 密耳刮涂棒将涂料刮涂到标准热塑性聚烯烃(TPO)板上。涂层在环境条件下于实验室工作台上固化过夜。实施例 15-18 的详细情况列于表 3 中。

10

表 3

实施例	15	16	17	18
多异氰酸酯混合物的实施例号	1	2	4	5
多异氰酸酯混合物的%SiO	0.5	4.6	0.0	0.0
多异氰酸酯混合物的%脲基甲酸酯	0.1	0.9	0.1	1.1
多异氰酸酯混合物, 克	5	5	5	5
多元醇, 克	12.63	11.54	12.56	12.05
催化剂, 克	0.01	0.01	0.01	0.01
表面能, 达因/平方厘米	15.1	15.3	39.2	33.9

实施例 19-25—多异氰酸酯混合物作为浓缩物的应用

将 1 克来自实施例 1、2、4、5 和 10 的多异氰酸酯混合物与 9 克表 4

所列的未改性的多异氰酸酯手工混合。所得的多异氰酸酯混合物具有较低的表面张力值，这表明依据本发明的多异氰酸酯混合物可作为浓缩物用来稀释未改性的多异氰酸酯。详细情况列在表 4 中。

表 4

实施例	19	20	21	22	23 (对比例)	24	25 (对比例)
多异氰酸酯混合物的 实施例号	2	2	2	10	5	1	4
多异氰酸酯混合物，克	1	1	1	1	1	1	1
未改性的多异氰酸酯 重量，克	3600 9	3200 9	3400 9	4470 9	3600 9	3600 9	3600 9
掺混物的%SiO	0.5	0.5	0.5	0.4	0.0	0.05	0.0
掺混物的%脲基甲酸酯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01
表面张力，达因/平方厘米	23	23	22	26	45	25	45

5

该数据表明来自实施例 1、2 和 10 的多异氰酸酯混合物可用不含有硅氧烷基团的未改性的多异氰酸酯稀释，而仍然得到低表面张力。用同样的未改性的多异氰酸酯稀释来自对比例 4 和 5 的对比多异氰酸酯，并不能改变高表面张力。

10 **实施例 26-31—湿固化涂层的制备**

湿固化涂料通过以下步骤制备：用乙酸乙酯稀释表 5 所列的多异氰酸酯混合物，直到粘度约为 200mPa.s，然后加入以固体为基准计的 1 重量%的二月桂酸二丁基锡。使用 2 密耳刮涂棒将涂料刮涂到标准热塑性聚烯烃(TPO)板上。涂层在环境条件下于实验室工作台上固化过夜。实施例 26-31

15 的详细情况列于表 5 中。

表 5

实施例	26	27 对比例	28	29 对比例	30	31 对比例
多异氰酸酯混合物的实施例号	2	5	1	4	19	23
多异氰酸酯混合物的% SiO	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
多异氰酸酯混合物的% 脲基甲酸酯	0.9	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1
多异氰酸酯混合物, 克	20	20	20	20	20	20
溶剂, 克	2.2	3.5	2.2	2.2	2.2	2.2
催化剂, 克	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面能, 达因/平方厘米	22	42	21	36	22	22

该数据表明, 由浓缩物制备的多异氰酸酯混合物所形成的湿固化涂层与直接制备的、硅氧烷基团量相同的多异氰酸酯混合物所形成的涂层一样具有低的表面能。由对比多异氰酸酯制得的涂层具有较高的表面能。

5 实施例 32-37-双组分涂料组合物的制备

通过将表 6 所列的多异氰酸酯混合物与三官能聚酯多元醇(Desmophen 670A-80, 从 Bayer MaterialScience LLC 购得)以 NCO:OH 为 1.05:1.00 的当量比相混合, 并加入 0.05 克二月桂酸二丁基锡(每 100 份多异氰酸酯/多元醇掺混物)来制备双组分涂料组合物。使用 2 密耳刮涂棒将涂料刮涂到标准热塑性聚烯烃(TPO)上。涂层在环境条件下于实验室工作台上固化过夜。实施例 32-37 的详细情况列于表 6 中。

表 6

实施例	32	33 对比例	34	35 对比例	36	37 对比例
多异氰酸酯的实施例号	2	5	1	4	19	23
多异氰酸酯的% SiO	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
多异氰酸酯的% 脲基甲酸酯	0.9	1.1	0.1	0.1	0.1	0.1
多异氰酸酯, 克	5	5	5	5	5	5
催化剂, 克	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
表面能, 达因/平方厘米	15	34	115	39	14	39

该数据表明, 含有由浓缩物制备的多异氰酸酯混合物的双组分涂料组

合物所形成的涂层与含有直接制备的、硅氧烷基团量相同的多异氰酸酯混合物的双组分涂料组合物所形成的涂层一样具有较低的表面能。由对比多异氰酸酯制备的涂层具有较高的表面能。

- 虽然在前文中为了举例说明的目的对本发明进行了详细的描述，但应
- 5 理解，这些详细描写仅仅是为了该目的，本领域一般技术人员可对其进行修改，而不背离本发明的精神和范围，除由权利要求书所限制者。