



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101027331 B

(45) 授权公告日 2010. 05. 26

(21) 申请号 200580032291. 1

C09D 175/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 09. 17

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102004046508. 8 2004. 09. 23 DE

CN 1167725 C, 2004. 09. 22, 全文.

US 2002007036 A1, 2002. 01. 17, 全文.

US 2004097685 A1, 2004. 05. 20, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 03. 23

审查员 陈辉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/010056 2005. 09. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02006/032424 DE 2006. 03. 30

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 E·瓦格纳 B·布鲁赫曼

R·柯尼格尔 H·舍费尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006. 01)

C08G 18/75 (2006. 01)

C08G 83/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

水分散性高度官能的多异氰酸酯

(57) 摘要

本发明涉及水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯,其制备方法及其用途。

1. 一种制备水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯的方法,该方法包括如下反应步骤:

(i) 通过使 (I) (a1) 和 / 或 (I) (a2) 与 (b1) 和 / 或 (b2) 反应而制备含有一个或多个异氰酸酯基团和至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的加成产物 (A),

(I) (a1) 二异氰酸酯,

(I) (a2) 多异氰酸酯,

(b1) 至少一种具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物,

(b2) 至少一种具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物,其中组分 (a) 或 (b) 中的至少一种具有对另一组分的官能基团呈不同反应性的官能基团,和

反应比的选择应使加成产物 (A) 平均包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和一个或多个异氰酸酯基团,

(ii) 任选地,使来自 (i) 的加成产物 (A) 进行分子间加成反应以形成包含一个或多个异氰酸酯基团并且任选地包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的加聚产物 (P),

(iii) 任选地,使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或若来自 (ii) 的加聚产物包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的话,该加聚产物 (P) 与单官能异氰酸酯反应,和 / 或

(iv) 任选地,使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或若来自 (ii) 的加聚产物包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的话,该加聚产物 (P) 与至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) (a1) 或 (I) (a2) 和 / 或至少一种不同于该二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) 的二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 反应,和

(v) 使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或来自 (ii) 的加聚产物 (P) 和 / 或来自 (iii) 和 / 或 (iv) 的反应产物与单官能聚氧化烯聚醚醇反应,其中用于步骤 (v) 中的多异氰酸酯具有至少 3 个游离异氰酸酯基团。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中用于步骤 (v) 中的多异氰酸酯具有不超过 100 个异氰酸酯基团。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中用于步骤 (v) 中的多异氰酸酯平均具有 0-20 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中用于步骤 (v) 中的多异氰酸酯具有不超过 100000g/mol 的分子量 M_w 。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中用于步骤 (v) 中的多异氰酸酯具有 1.1-50 的多分散性。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) 选自二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、单体二苯基甲烷二异氰酸酯和聚合二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、四亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯三聚体、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯三聚体、2,4'-和 4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、十二烷基二异氰酸酯、赖氨酸烷基酯二异氰酸酯,其中烷基为 C_1 - C_{10} 烷基、2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基环己烷、1,3-或 1,4-二(异氰酸酯基甲基)环己烷、4-异氰酸酯基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、三异氰酸酯基甲苯、异佛尔酮二异氰酸酯、2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰

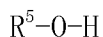
酸酯、2-异氰酸酯基丙基环己基异氰酸酯、3-和4-异氰酸酯基甲基-1-甲基环己基异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基-4-甲基戊烷、2,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)、4-甲基环己烷-1,3-二异氰酸酯、1,3-和1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯或3,8-和4,9-二(异氰酸酯基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷异构体混合物。

7. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中具有至少3个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物(b1)选自甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、三(羟基甲基)氨基甲烷、三(羟基乙基)氨基甲烷、2-氨基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、乙醇丙醇胺、二(氨基乙基)胺、二(氨基丙基)胺、三(氨基乙基)胺、三(氨基丙基)胺、三氨基壬烷、异氰脲酸三(2-羟基乙基)酯、季戊四醇、二季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)、山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、苏糖醇、赤藓醇、阿东糖醇、阿糖醇、木糖醇、卫矛醇、麦芽糖醇、异麦芽糖醇、葡萄糖、基于三官能或更高官能起始剂分子和氧化乙烯和/或氧化丙烯和/或氧化丁烯的三官能或更高官能聚醚醇以及它们的氨基封端衍生物,或三官能或更高官能聚酯醇。

8. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中具有2个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物(b2)选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-和1,3-丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、新戊二醇、1,2-、1,3-和1,4-丁二醇、1,2-、1,3-和1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、丙烷-1,2-二硫醇、丁烷-1,2-二硫醇、巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、乙二胺、甲苯二胺、异佛尔酮二胺、半胱胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺、1,2-和1,3-丙醇胺、异丙醇胺、2-(丁基氨基)乙醇、2-(环己基氨基)乙醇、2-氨基-1-丁醇、2-(2'-氨基乙氧基)乙醇以及氨的更高级烷氧化基产物、4-羟基哌啶、1-羟基乙基哌啶、氨基丙烷硫醇和双官能聚醚醇和聚酯醇、以及双官能聚醚胺。

9. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述单官能聚氧化烯聚醚醇是可以通过借助氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、乙烯基环氧乙烷和/或氧化苯乙烯而使如下化合物烷氧化化而得到的那些:

通式如下的硫醇化合物或单羟基化合物或2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、2-二异丙基氨基乙醇、2-二丁基氨基乙醇、3-(二甲基氨基)-1-丙醇或1-(二甲基氨基)-2-丙醇:



或通式如下的仲单胺:



其中 R^5 、 R^6 和 R^7 各自相互独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、可以任选被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个未取代的亚氨基间隔的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 环烷基或5员或6员含氧、含氮和/或含硫的杂环,或 R^6 和 R^7 一起形成可以任选被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个未取代的亚氨基间隔的不饱和、饱和或芳族环。

10. 根据权利要求9的方法,其中所述单官能聚氧化烯聚醚醇平均具有至少2个氧化烯单元。

11. 根据权利要求9的方法,其中所述单官能聚氧化烯聚醚醇平均具有至多50个氧化烯单元。

12. 一种可以根据权利要求 1-11 中任一项的方法得到的水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯。

13. 根据权利要求 12 的水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯在聚氨酯分散体中的用途。

14. 一种聚氨酯分散体,其包含至少一种根据权利要求 12 的水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯和任选的其他粘度至多为 1200mPas 的多异氰酸酯。

15. 一种涂料组合物,其包含根据权利要求 12 的水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯。

16. 根据权利要求 12 的水分散性、具有至少 3 个游离异氰酸酯基团、高度支化或超支化的多异氰酸酯作为生产油漆和清漆、涂料、卷材涂料、粘合剂、密封剂、易浇注弹性体或泡沫和加聚产物的结构单元以及浸渍皮革或纺织品的用途。

17. 根据权利要求 15 的涂料组合物在工业表面涂敷,木材、机动车的表面涂敷或装饰性表面涂敷中作为底漆、填料、着色面漆或透明清漆的用途。

18. 根据权利要求 17 的用途,用于在飞行器或大型交通工具的表面涂敷中或在 OEM 或汽车修补涂敷中作为底漆、填料、着色面漆或透明清漆。

水分散性高度官能的多异氰酸酯

[0001] 本发明涉及具有特殊结构的水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯,其制备方法及其用途。

[0002] 树枝状和高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯已经描述于文献中。

[0003] WO 97/02304 描述了树枝状化合物,但没有显示如何使其呈水分散性。

[0004] WO 98/52995 同样描述了树枝状化合物,但没有显示如何使它们在宽 pH 范围内呈水分散性。

[0005] EP-A 1 134 246 和 EP-A 1 134 247 描述了高官能度的多异氰酸酯。提出了使它们成为亲水或疏水或使它们进行官能基团转移的一般方法,但没有对该主题给出任何明确的技术教导。

[0006] EP-A 1 167 413 和 EP-A 1 026 185 描述了高官能度的多异氰酸酯。借助具有酸性基团或叔胺基团的加合物使它们呈水溶性或水可乳化性,但它们仅在碱性范围或酸性范围内在水中具有乳化作用。

[0007] 因此,本发明的目的是提供具有特殊结构且由于它们的限定结构而可以同时具有有利性能如高官能度、高反应性、低粘度和 / 或良好的溶解度并且应在宽 pH 范围内为可分散的水分散性、高官能度的多异氰酸酯,还提供一种制备多异氰酸酯的方法。使用该多异氰酸酯得到的涂层应具有高硬度且同时具有低脆性。

[0008] 该目的由一种制备水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯的方法实现,该方法包括如下反应步骤:

[0009] (i) 通过使 (I) (a1) 和 / 或 (I) (a2) 与 (b1) 和 / 或 (b2) 反应而制备含有一个或多个异氰酸酯基团和至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的加成产物 (A),

[0010] (I) (a1) 二异氰酸酯,

[0011] (I) (a2) 多异氰酸酯,

[0012] (b1) 至少一种具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物,

[0013] (b2) 至少一种具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物,其中组分 (a) 或 (b) 中的至少一种具有对另一组分的官能基团呈不同反应性的官能基团,和

[0014] 反应比的选择应使加成产物 (A) 平均包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和一个或多个异氰酸酯基团,

[0015] (ii) 合适的话,使来自 (i) 的加成产物 (A) 进行分子间加成反应以形成包含一个或多个异氰酸酯基团并且可能包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的加聚产物 (P),

[0016] (iii) 合适的话,使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或若来自 (ii) 的加聚产物包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的话,该加聚产物 (P) 与单官能异氰酸酯反应,和 / 或

[0017] (iv) 合适的话,使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或若来自 (ii) 的加聚产物包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的话,该加聚产物 (P) 与至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) (a1) 或 (I) (a2) 和 / 或至少一种不同于该二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) 的二

异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 反应,和

[0018] (v) 使来自 (i) 的加成产物 (A) 和 / 或来自 (ii) 的加聚产物 (P) 和 / 或来自 (iii) 和 / 或 (iv) 的反应产物与单官能聚氧化烯聚醚醇反应。

[0019] 步骤 (ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 可以任何顺序紧跟在步骤 (i) 之后。步骤 (ii)、(iii) 和 (iv) 是任选的且合适的话步骤 (i) 也可进行多次。

[0020] 可能的反应步骤次序例如为：

[0021] (i)-(v), (i)-(ii)-(v), (i)-(v)-(ii), (i)-(iii)-(v), (i)-(v)-(iii), (i)-(iv)-(v), (i)-(v)-(iv), (i)-(ii)-(iii)-(v), (i)-(ii)-(v)-(iii), (i)-(iii)-(ii)-(v), (i)-(iii)-(v)-(ii), (i)-(v)-(ii)-(iii), (i)-(v)-(iii)-(ii), (i)-(ii)-(iv)-(v), (i)-(ii)-(v)-(iv), (i)-(iv)-(ii)-(v), (i)-(iv)-(v)-(ii), (i)-(v)-(ii)-(iv), (i)-(v)-(iv)-(ii), (i)-(iii)-(iv)-(v), (i)-(iii)-(v)-(iv), (i)-(iv)-(iii)-(v), (i)-(iv)-(v)-(iii), (i)-(v)-(iii)-(iv), (i)-(v)-(iv)-(iii), (i)-(v)-(ii)-(iii)-(iv), (i)-(ii)-(v)-(iii)-(iv), (i)-(ii)-(iii)-(v)-(iv) 或 (i)-(ii)-(iii)-(iv)-(v)。

[0022] 后处理步骤或提纯步骤,例如萃取、洗涤、汽提、蒸馏或过滤,可以在任何的各反应步骤之间进行。必要的话,可以对反应混合物进行脱色,例如通过用活性炭或金属氧化物如氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化锆、氧化硼或其混合物以例如 0.1-50 重量%,优选 0.5-25 重量%,特别优选 1-10 重量%的量在例如 10-100°C,优选 20-80°C,特别优选 30-60°C 的温度下处理。这可以通过向反应混合物中加入粉状或颗粒状脱色剂并随后过滤或通过使反应混合物通过呈任何合适的成型体形式的脱色剂床而实现。

[0023] 然而,在本发明的优选实施方案中,各反应步骤在相同反应器中进行,特别优选没有中间后处理或提纯步骤。此时,合适的话后处理或提纯仅在最后反应步骤 (v) 之后进行。

[0024] 本发明进一步提供了通过该方法制备的水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯。

[0025] 对本专利申请而言,术语“分散体”用作如 **Römpp** Chemie Lexikon-CD Version 1.0, Stuttgart/New York :Georg Thieme Verlag,1995 中所定义的总体术语并且包括乳液、悬浮液和溶液。

[0026] 此外,还可以借助本发明方法使树枝状多异氰酸酯呈水分散性。

[0027] 本发明进一步涉及本发明水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯作为生产油漆和清漆、涂料、卷材涂料、粘合剂、密封剂、易浇注弹性体或泡沫以及使用本发明水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯可得到的加聚产物的结构单元的用途。

[0028] 本发明水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯还可用于浸渍皮革或纺织品。浸渍基材例如为合成或天然纤维或由其制备的纺织物或无纺布。

[0029] 超支化的多异氰酸酯一方面可以类似于树枝状化合物的方式由中心分子构建,但是分支具有不均匀的链长。另一方面,它们还可以具有带官能侧基的线性结构,或作为这两种极端情况的结合而具有线性和支化的分子部分。对树枝状聚合物和超支化聚合物的定义,还参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 H. Frey 等, Chemistry-A European Journal, 2000, 6, 第 14 期, 2499。

[0030] 对本发明而言,“超支化”是指支化度(DB),即每分子中树枝状链接的平均数加上端基的平均数为10-99.9%,优选20-99%,特别优选20-95%。

[0031] 对本发明而言,术语“树枝状”是指支化度为99.9-100%。对于“支化度”的定义,参见H. Frey等,Acta Polym. 1997,48,30-35。

[0032] 对本发明而言,高官能度多异氰酸酯为具有至少3个,优选至少5个,更优选至少6个游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯。原则上对异氰酸酯基团的数目没有上限限制,但具有大量异氰酸酯基团的多异氰酸酯可能具有不希望的性质,例如高粘度或差的溶解性。本发明的高官能度多异氰酸酯通常具有不超过100个异氰酸酯基团,优选不超过50个异氰酸酯基团。

[0033] 本发明的多异氰酸酯还可以包含对异氰酸酯基团呈反应性的基团,例如平均为0-20个,优选0-15个,特别优选0-10个,非常特别优选0-5个,尤其是0-3个。

[0034] 本发明的多异氰酸酯的分子量 M_w 为至少500g/mol,优选至少600g/mol,特别优选750g/mol。分子量 M_w 的上限优选为100000g/mol; M_w 特别优选不超过80000g/mol,非常特别优选不超过30000g/mol。

[0035] 对多分散性以及数均和重均分子量 M_n 和 M_w 所给的数字基于使用聚甲基丙烯酸甲酯作为标准样且四氢呋喃作为洗脱剂通过凝胶渗透色谱法进行的测量。该方法描述于the Analytiker Taschenbuch,第4卷,第433-442页,Berlin,1984中。

[0036] 本发明的多异氰酸酯的多分散性为1.1-50,优选1.2-40,特别优选1.3-30,非常特别优选1.5-10。

[0037] 本发明的多异氰酸酯通常具有非常好的溶解性,即在25℃下可以制备至多50重量%,在某些情况下至多80重量%的含量的本发明多异氰酸酯在丙酮、2-丁酮、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、乙酸正丁酯和许多其他溶剂中的透明溶液,并且用肉眼检测不到凝胶颗粒。这表明本发明的多异氰酸酯具有低支化度。

[0038] 作为二异氰酸酯和多异氰酸酯(I),可以使用由现有技术已知的脂族、脂环族和芳族异氰酸酯。

[0039] 二异氰酸酯(a1)为官能度为2,即每分子具有两个异氰酸酯基团的异氰酸酯。多异氰酸酯(a2)为每分子平均具有超过2个NCO基团,优选平均具有至少3个NCO基团的异氰酸酯。

[0040] 优选的二异氰酸酯或多异氰酸酯(I)为二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、单体二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的高级同系物(聚合MDI)的混合物、四亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯三聚体、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯三聚体、2,4'-和4,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、十二烷基二异氰酸酯、赖氨酸烷基酯二异氰酸酯,其中烷基为 C_1 - C_{10} 烷基、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基环己烷、1,3-或1,4-二(异氰酸酯基甲基)环己烷或4-异氰酸酯基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯或3(或4),8(或9)-二(异氰酸酯基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷异构体混合物。

[0041] 特别优选具有不同反应性的NCO基团的二异氰酸酯或多异氰酸酯,例如甲苯2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯(2,4'-MDI)、三异氰酸酯基甲苯,

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯、2-异氰酸酯基丙基环己基异氰酸酯、3(4)-异氰酸酯基甲基-1-甲基环己基异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基-4-甲基戊烷、2,4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)和4-甲基环己烷-1,3-二异氰酸酯(H-TDI)。

[0042] 对本发明而言,不同反应性是指该分子内可区分的反应性基团在反应条件下的反应性差异使得各反应性基团对所涉及的反应的速率常数 k_1 和 k_2 的商 k_1/k_2 为至少 1.25,优选至少 1.5,特别优选至少 2,非常特别优选至少 2.5,尤其是至少 3。

[0043] 还特别优选其 NCO 基团首先具有相同反应性,但是在醇、硫醇或胺最初加成于其中一个 NCO 基团上时导致第二 NCO 基团反应性降低的异氰酸酯。实例是其 NCO 基团经由离域电子体系偶联的异氰酸酯,例如 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯。

[0044] 作为二异氰酸酯和多异氰酸酯 (II),可以使用由现有技术已知的所有脂族、脂环族和芳族异氰酸酯。除了上述二异氰酸酯和多异氰酸酯 (I) 外,还可以使用例如可以由所述二异氰酸酯或三异氰酸酯或其混合物经由氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、二氮杂环丁二酮、酰胺、异氰脲酸酯、碳二亚胺、二氮杂环丁酮亚胺、噁二嗪三酮或亚氨基噁二嗪二酮结构的链接而制备的低聚异氰酸酯或多异氰酸酯。

[0045] 然而,用于本发明反应中的二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 是与步骤 (i) 所用二异氰酸酯或多异氰酸酯 (I) 不同的二异氰酸酯或多异氰酸酯。

[0046] 在优选实施方案中,化合物 (I) 是官能度为 2 的二异氰酸酯 (a1) 且化合物 (II) 是官能度大于 2,优选至少 2.5,特别优选至少 2.8,非常特别优选至少 3 的异氰酸酯。

[0047] 作为二异氰酸酯和多异氰酸酯 (II),特别优选使用二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的高级同系物(聚合 MDI)的混合物、1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯、4-异氰酸酯基甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的低聚物,其含有异氰脲酸酯、二氮杂环丁二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮或缩二脲基团、MDI 的低聚物,其含有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、碳二亚胺或二氮杂环丁酮亚胺基团、或者 TDI 的低聚物,其含有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、碳二亚胺或二氮杂环丁酮亚胺基团。

[0048] 还可以将上述异氰酸酯的混合物用于二异氰酸酯和多异氰酸酯 (I) 以及用于二异氰酸酯和多异氰酸酯 (II)。

[0049] 可能的单异氰酸酯例如为异氰酸苯酯,异氰酸邻-、间-或对甲苯酯,异氰酸萘酯,苯基磺酰基异氰酸酯,甲苯磺酰基异氰酸酯,异氰酸丁酯,异氰酸己酯,异氰酸环己基酯或异氰酸十二烷基酯。优选使用异氰酸苯酯、甲苯磺酰基异氰酸酯和异氰酸环己基酯。

[0050] 其中制备本发明所用单异氰酸酯、二异氰酸酯和多异氰酸酯 (I) 或 (II) 的方式,即它们是经由光气化方法得到还是无光气方法得到并不重要。

[0051] 在加成产物 (A) 的制备中所用的具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b1) 和该步骤中所用的具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b2) 选自具有羟基、巯基和 / 或氨基的化合物。优选羟基和 / 或氨基,特别优选羟基。

[0052] 在优选实施方案中,具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b1) 优选具有 3-6 个,特别优选 3-5 个,非常特别优选 3 或 4 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。

[0053] 加成产物 (A) 的制备同样可以使用具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b1) 和 / 或具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b2) 而进行, 其中所述基团选自上述官能基团或其混合物且这些官能基团对 NCO 基团具有不同反应性。优选在分子中具有至少一个伯羟基和至少一个仲羟基或叔羟基、至少一个羟基和至少一个巯基或至少一个羟基和至少一个氨基的化合物, 因为在与异氰酸酯的反应中, 氨基的反应性通常显著高于羟基。

[0054] 还优选对异氰酸酯基团呈反应性且其异氰酸酯反应性官能基团首先具有相同反应性, 但是其中至少一个异氰酸酯的加成导致剩余的对异氰酸酯基团呈反应性的基团的反应性因空间或电子影响而降低的化合物。这例如在将三羟甲基丙烷或季戊四醇用作组分 (b1) 时确实如此。

[0055] 具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b1) 的实例是甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、三 (羟基甲基) 氨基甲烷、三 (羟基乙基) 氨基甲烷、2- 氨基 -1,3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 -1,3- 丙二醇、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、乙醇丙醇胺、二 (氨基乙基) 胺、二 (氨基丙基) 胺、三 (氨基乙基) 胺、三 (氨基丙基) 胺、三氨基壬烷、异氰脲酸三 (2- 羟基乙基) 酯、季戊四醇、二季戊四醇、二 (三羟甲基丙烷)、糖醇如山梨糖醇、甘露糖醇、双甘油、苏糖醇、赤藓醇、阿东糖醇 (核糖醇)、阿糖醇 (来苏糖醇)、木糖醇、卫矛醇 (半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇或糖类如葡萄糖、基于三官能或更高官能起始剂分子和氧化乙烯和 / 或氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的三官能或更高官能聚醚醇或通常称为 **Jeffamines**[®] 的它们的氨基封端衍生物、或三官能或更高官能聚酯醇。特别优选甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4- 丁三醇、季戊四醇、基于甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的聚醚醇、二乙醇胺、二丙醇胺和三 (羟基甲基) 氨基甲烷。

[0056] 具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b2) 的实例是乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、新戊二醇、1,2-、1,3- 和 1,4- 丁二醇、1,2-、1,3- 和 1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、丙烷 -1,2- 二硫醇、丁烷 -1,2- 二硫醇、巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、乙二胺、甲苯二胺、异佛尔酮二胺、半胱胺、乙醇胺、N- 甲基乙醇胺、1,2- 或 1,3- 丙醇胺、异丙醇胺、2- (丁基氨基) 乙醇、2- (环己基氨基) 乙醇、2- 氨基 -1- 丁醇、2- (2' - 氨基乙氧基) 乙醇或氨的更高级烷氧基化产物、4- 羟基哌啶、1- 羟基乙基哌啶、氨基丙烷硫醇或双官能聚醚醇或聚酯醇、以及还有通常称为 **Jeffamines**[®] 的双官能聚醚胺。特别优选乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、1,2-、1,3- 和 1,4- 丁二醇、乙醇胺、1,2- 丙醇胺、巯基乙醇、4- 羟基哌啶和 1- 羟基乙基哌啶或聚醚醇。

[0057] 上述购自 Huntsman 的 **Jeffamines**[®] 是基于聚醚、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或混合聚氧化乙烯 / 聚氧化丙烯的单胺、二胺或三胺且可以具有至多约 5000g/mol 的摩尔质量。

[0058] 该类单胺的实例可以在 **Jeffamine**[®] M 系列中发现, 即具有氨基官能团的甲基封端聚氧化烯, 例如氧化丙烯 (PO) / 氧化乙烯 (EO) 比约 9 : 1 且摩尔质量约 600 的 M-600 (XTJ-505), M-1000 (XTJ-506) : PO/EO 比为 3 : 19, 摩尔质量约 1000, M-2005 (XTJ-507) : PO/EO 比为 29 : 6, 摩尔质量约 2000 或 M-2070 : PO/EO 比为 10 : 31, 摩尔质量约 2000。

[0059] 该类二胺的实例可以在**Jeffamine**[®] D 或 ED 系列中发现。D 系列包括具有 3-4 个 1,2-亚丙基单元的氨基官能的聚丙二醇 (**Jeffamine**[®] D-230, 平均摩尔质量 = 230), 具有 6-7 个 1,2-亚丙基单元的氨基官能的聚丙二醇 (**Jeffamine**[®] D-400, 平均摩尔质量 = 400), 平均具有约 34 个 1,2-亚丙基单元的氨基官能的聚丙二醇 (**Jeffamine**[®] D-2000, 平均摩尔质量 = 2000) 或平均具有约 69 个 1,2-亚丙基单元的氨基官能的聚丙二醇 (**Jeffamine**[®] XTJ-510 (D-4000), 平均摩尔质量 = 4000)。这些产物中的某些还可以呈氨基醇形式。ED 系列包括基于聚氧化乙烯的二胺, 其在理想化形式为两端被丙氧基化, 例如具有 2 个氧化乙烯单元和 2 个氧化丙烯单元且平均摩尔质量为 220 的**Jeffamine**[®] HK-511 (XTJ-511), 具有 9 个氧化乙烯单元和 3.6 个氧化丙烯单元且平均摩尔质量为 600 的**Jeffamine**[®] XTJ-500 (ED-600) 和具有 38.7 个氧化乙烯单元和 6 个氧化丙烯单元且平均摩尔质量为 2000 的**Jeffamine**[®] XTJ-502 (ED-2003)。

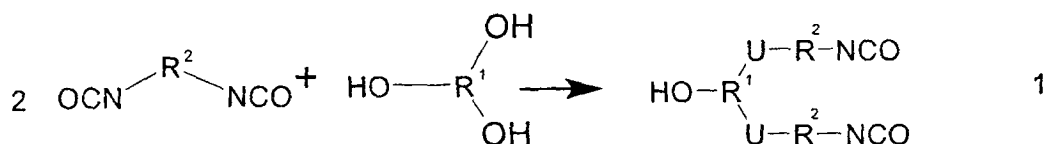
[0060] 三胺的实例是**Jeffamine**[®] T-403, 即基于用 5-6 个 1,2-亚丙基单元改性的三羟甲基丙烷的三胺, **Jeffamine**[®] T-5000, 即基于用约 85 个 1,2-亚丙基单元改性的甘油的三胺, 以及**Jeffamine**[®] XTJ-509 (T-3000), 即基于用 50 个 1,2-亚丙基单元改性的甘油的三胺。

[0061] 还可以使用所述化合物的混合物。

[0062] 在加成产物 (A) 的制备中, 需要设定二异氰酸酯 (a1) 或多异氰酸酯 (a2) 与具有至少 3 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b1) 或具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b2) 或 (b1) 和 (b2) 的混合物的比例, 以使所得加成产物 (A) 可能包含异氰酸酯基团且平均包含至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。

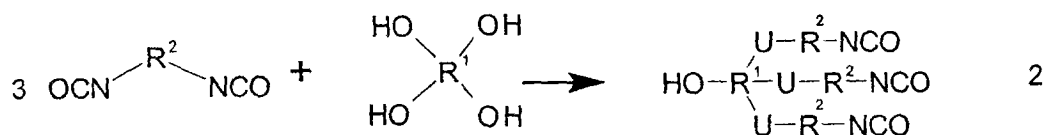
[0063] 例如, 在由二异氰酸酯 (a1) 和三元醇 (b1) 来制备加成产物 (A) 时, 反应比为 2 : 1, 如通式 1 所示:

[0064]



[0065] 并且在由二异氰酸酯 (a1) 和四元醇作为 (b1) 来制备加成产物 (A) 时, 反应比为 3 : 1, 如通式 2 示意所示:

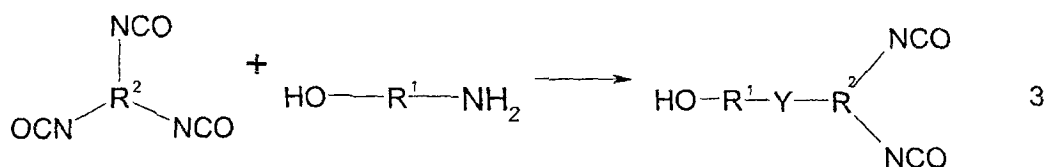
[0066]



[0067] 其中在式 1 和 2 中, R^1 和 R^2 各自为有机基团且 U 为氨基甲酸酯基团。

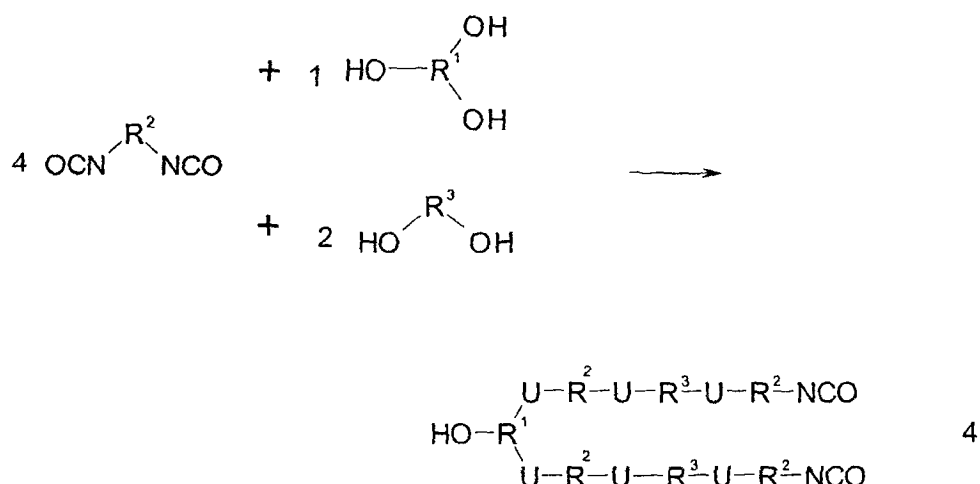
[0068] 此外, 加成产物 (A) 还可以例如由三异氰酸酯 (a2) 和对异氰酸酯基团呈反应性的双官能组分 (b2) 制备, 如通式 3 所示, 其中反应摩尔比为 1 : 1, R^1 和 R^2 如式 1 和 2 所定义且 Y 例如为脲基。

[0069]



[0070] 若额外将具有 2 个对异氰酸酯基团呈反应性的基团的化合物 (b2) 加入组分 (b1) 中, 则这通常导致链增长。例如如通式 4 所示, 对于每摩尔组分 (b2) 必须加入额外一摩尔的二异氰酸酯或多异氰酸酯 (a1) 或 (a2) (I)。

[0071]



[0072] 在式 4 中, R^3 为有机基团且 R^1 、 R^2 和 U 如上所定义。

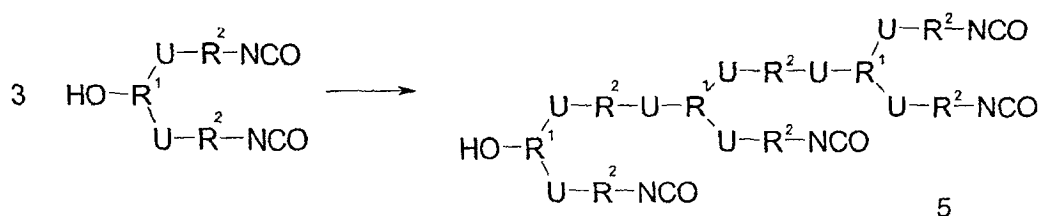
[0073] 形成加成产物 (A) 的反应通常在 -20°C 至 120°C , 优选 -10°C 至 100°C 的温度下进行。在优选实施方案中, 将二异氰酸酯 (a1) 和 / 或多异氰酸酯 (a2) 置于反应容器中并加入组分 (b1) 和 / 或 (b2) 或 (b1) 和 (b2) 的混合物。加成产物 (A) 通常在延长期内不稳定且因此需要的话优选立即与二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 反应。

[0074] 在优选的实施方案中, 可以借助加成产物 (A) 的分子间加成反应将加成产物 (A) 转化成加聚产物 (P)。这里, 将对异氰酸酯基团呈反应性的加成产物 (A) 上的基团, 若存在该基团的话, 加成到其他加成产物 (A) 的异氰酸酯基团之一上; 特别优选羟基或氨基与异氰酸酯基团反应形成氨基甲酸酯或脲基团。对相互加成以形成加聚产物 (P) 的加成产物 (A) 的数目通常没有任何限制。出于实际的原因, 加成反应通常在加聚产物 (P) 例如由于过高的分子量或空间原因而具有不利性质之前停止, 其中所述不利性质例如过高的粘度或不可接受的低溶解性。

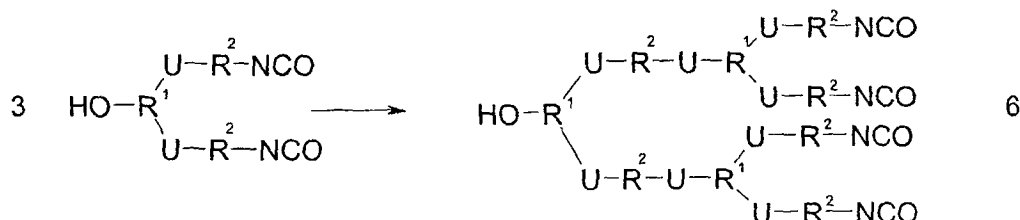
[0075] 由于加成产物 (A) 的性质, 可以由加成反应得到具有支链但基本不具有交联的各种加聚产物 (P)。此外, 加聚产物 (P) 具有 2 个以上的异氰酸酯基团且可能具有一个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。异氰酸酯基团的数目由所用加成产物 (A) 的性质和加聚度决定。

[0076] 例如, 通式 1 的加成产物 (A) 可以通过三重分子间加成而反应形成两种由通式 5 和 6 表示的不同的加聚产物 (P),

[0077]



[0078]

[0079] 在式 5 和 6 中, R^1 、 R^2 和 U 如上所定义。

[0080] 加成产物 (A) 的形成加聚产物 (P) 的分子间加聚反应通常优选可以在形成加成产物 (A) 的反应完成之后通过升高温度而原位进行, 条件是加成产物具有至少一个, 优选准确地为一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团。

[0081] 此外, 还可以通过加入合适的催化剂或通过选择合适的温度而控制分子间加聚反应。

[0082] 该反应还可以通过加入合适的催化剂或合适的催化剂混合物而加速。合适的催化剂通常为催化氨基甲酸酯反应的化合物, 例如胺类、铵化合物、有机铝、锡、钛、锆或铋化合物或铯化合物。

[0083] 可以提到的实例是二氮杂双环辛烷 (DABCO), 二氮杂双环壬烯 (DBN) 和二氮杂双环十一碳烯 (DBU), 四丁醇钛, 二月桂酸二丁基锡、乙酰丙酮锆或其混合物。

[0084] 优选的路易斯酸有机金属化合物是二乙酸二甲基锡、二丁酸二丁基锡、二 (2-乙基己酸) 二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、乙酰丙酮锆和 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮锆。

[0085] 可能的铯化合物是其中使用下列阴离子的化合物: F^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$ 和 $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$, 其中 n 为 1-20。

[0086] 优选其中阴离子具有式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 和 $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ 之一的羧酸铯, 其中 n 为 1-20。特别优选其中阴离子为通式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 的单羧酸根的铯盐, 其中 n 为 1-20。这里特别可以提到甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐和 2-乙基己酸盐。

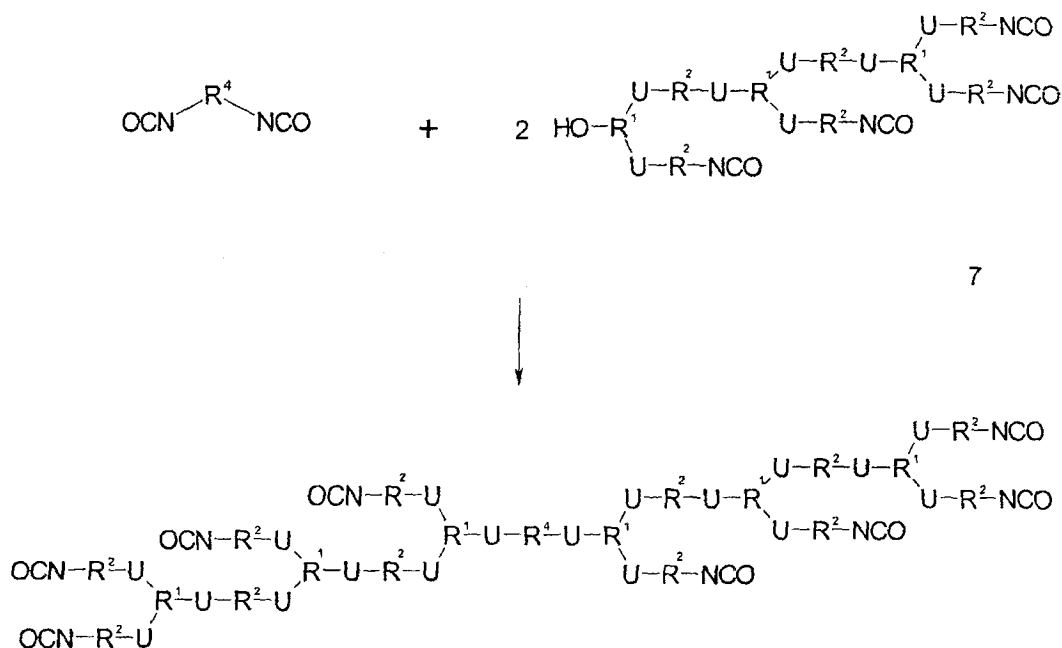
[0087] 催化剂通常以基于异氰酸酯的用量为 50-10000ppm 重量, 优选 100-5000ppm 重量的量加入。

[0088] 对于分子间加聚反应的终止有多种可能方式。例如可以将温度降低到使加成反应停止且加成产物 (A) 或加聚产物 (P) 储存稳定的区间。

[0089] 在优选实施方案中, 一旦加成产物 (A) 的分子间加成反应已经形成具有所需加聚度的加聚产物 (P), 则将单异氰酸酯或二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 加入加聚产物 (P) 中以停止加聚反应。加聚产物 (P) 与单异氰酸酯或二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 的反应得到本发明的高官能度多异氰酸酯。

[0090] 若例如使二异氰酸酯(II)与通式5的加聚产物(P)以(P):(II)=2:1的比例反应,则可以得到通式7的本发明的高官能度多异氰酸酯。

[0091]



[0092] 在式 7 中, R^1 、 R^2 和 U 如上所定义且 R^4 为优选与 R^2 不同的有机基团。

[0093] 或者,还可以将二异氰酸酯或多异氰酸酯(II)加入尚未在分子间加成反应中转化成加聚产物(P)的加成产物(A)。

[0094] 然而,工业上通常有利的是至少使分子间加成反应进行较小程度,因为少量二异氰酸酯或多异氰酸酯(I)仍可能作为杂质包含在加成产物(A)中并且可能随后通过分子间加聚反应而引入加聚产物(P)中。

[0095] 可以本身已知的方式从通过所述方法而制备的多异氰酸酯中除去任何存在的溶剂或稀释剂和 / 或优选过量的未反应脂 (环) 族二异氰酸酯 (I), 例如通过在 100-180℃ 的温度下, 合适的话在减压下且合适的话额外通入惰性汽提气体而进行的薄膜蒸馏, 或萃取, 从而可以得到单体二异氰酸酯的含量例如低于 1.0 重量%, 优选低于 0.5 重量%, 特别优选低于 0.3 重量%, 非常特别优选低于 0.2 重量%, 尤其不超过 0.1 重量%的多异氰酸酯。

[0096] 在加成产物 (A) 和 / 或加聚产物 (P) 与二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 的反应中, 通常使二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 的至少一个异氰酸酯基团与加成产物 (A) 或加聚产物 (P) 中的对异氰酸酯呈反应性基团进行反应。在优选的实施方案中, 二异氰酸酯或多异氰酸酯 (II) 中的至少 10%, 尤其是至少 40%, 特别优选 50-100% 的游离异氰酸酯基团与对应当量数的加成产物 (A) 和 / 或加聚产物 (P) 进行反应而形成本发明的高官能度多异氰酸酯。

[0097] 在另一实施方案中,二异氰酸酯或多异氰酸酯(II)的一个异氰酸酯基团首先与加成产物(A1)或加聚产物(P1)反应,随后二异氰酸酯或多异氰酸酯(II)的另一异氰酸酯基团与加成产物(A2)或加聚产物(P2)反应,其中加成产物(A1)和(A2)或加聚产物(P1)和(P2)并不相同。在该实施方案中,优选使用具有对组分(A)和/或(P)的异氰酸酯反应性基团呈不同反应性的异氰酸酯基团的二异氰酸酯或多异氰酸酯(II)。

[0098] 本发明高官能度多异氰酸酯的制备通常在溶剂中进行。这里通常可以使用所有对

各原料呈惰性的溶剂。优选使用有机溶剂如乙醚、四氢呋喃、丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸甲氧基丙酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0099] 其他实例是酮类,如丙酮、2-丁酮、2-戊酮、3-戊酮、己酮、异丁基甲基酮、庚酮、环戊酮、环己酮和环庚酮。

[0100] 其他实例是醚类,如二噁烷或四氢呋喃;酯的实例是羧酸烷氧基烷基酯如三甘醇二乙酸酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯、丙二醇二乙酸酯;还可以使用 2-丁酮或 4-甲基-2-戊酮。

[0101] 特别优选单烷基化或多重烷基化的苯和萘及其混合物。

[0102] 作为芳族烃混合物,优选主要包含 C₇-C₁₄ 芳族烃且可能具有 110-300℃ 沸程的那些;特别优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、三甲基苯异构体、四甲基苯异构体、乙苯、枯烯、四氢萘以及包含它们的混合物。

[0103] 实例是来自 ExxonMobil Chemical 的 **Solvesso**[®] 品级,尤其是 **Solvesso**[®] 100 (CAS No. 64742-95-6,主要为 C₉-和 C₁₀-芳烃,沸程约 154-178℃), **Solvesso**[®] 150 (沸程约 182-207℃) 和 **Solvesso**[®] 200 (CAS No. 64742-94-5) 以及来自 Shell 的 **Shellsol**[®] 品级。包含链烷烃、环烷烃和芳烃的烃混合物也可以名称 **Kristallöl** (例如 **Kristallöl** 30,沸程约 158-198℃ 或 **Kristallöl** 60; CAS No. 64742-82-1), 石油溶剂 (例如同样为 CAS No. 64742-82-1) 或溶剂石脑油 (轻质:沸程约 155-180℃,重质:沸程约 225-300℃) 市购。该类烃混合物的芳烃含量通常大于 90 重量%,优选大于 95 重量%,特别优选大于 98 重量%,非常特别优选大于 99 重量%。可能有用的是使用具有特别低的萘含量的烃混合物。

[0104] 还可以使用磷酸三甲酯、磷酸三正丁酯和磷酸三乙酯或这些化合物的任何混合物。

[0105] 本发明高官能度多异氰酸酯的制备通常在 2 毫巴至 20 巴的压力范围下,优选在大气压力下在可以分批、半连续或连续操作的反应器或反应器级联中进行。

[0106] 由于上述反应条件的设定以及合适的话通过选择合适的溶剂,根据本发明制备的产物可以在其制备之后进一步加工而无需进一步提纯。

[0107] 本发明高官能度多异氰酸酯的异氰酸酯基团还可以封端形式存在。NCO 基团的合适封端剂例如为脲类、酚类、咪唑类、三唑类、吡唑类、吡唑啉酮类、二酮基哌嗪类、己内酰胺、丙二酸酯或在出版物 Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975), 73-99 和 Prog. Org. Coat. 9 (1981), 3-28 以及 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 第 XIV/2 卷, 第 61 页及随后各页, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 中提到的化合物;或者例如描述于 DE-A1 102 26 925 中的叔丁基苄基胺。

[0108] 在步骤 (v) 中使来自前面步骤之一的加成产物 (A) 和 / 或加聚产物 (P) 与可以通过合适起始剂分子的烷氧基化而得到的单官能聚氧化烯聚醚醇反应。需要的话,步骤 (v) 还可以在步骤 (iii) 或 (iv) 之前进行。

[0109] 制备单官能聚氧化烯聚醚醇的合适起始剂分子是硫醇化合物,通式如下的单羟基化合物:

[0110] R⁵-O-H

[0111] 或通式如下的仲单胺:

[0112] R^6R^7N-H ,

[0113] 其中 R^5 、 R^6 和 R^7 各自相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、可以任选被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的 C_2-C_{18} 烷基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_5-C_{12} 环烷基或 5 员或 6 员含氧、含氮和 / 或含硫的杂环, 或 R^6 和 R^7 一起形成可以任选被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的不饱和、饱和或芳族环, 其中所述基团可以各自被官能基团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤素、杂原子和 / 或杂环取代。

[0114] 优选 R^5 、 R^6 和 R^7 各自相互独立地为 C_1-C_4 烷基, 即甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。 R^5 、 R^6 和 R^7 各自特别优选为甲基。

[0115] 合适的单官能起始剂分子的实例是饱和一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、环戊醇、异构的甲基环己醇或羟基甲基环己烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇; 不饱和醇类, 如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇; 芳族醇如苯酚, 异构甲酚或甲氧基苯酚; 芳脂族醇如苧醇、茴香醇或肉桂醇; 仲单胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基环己基胺和 N-乙基环己基胺或二环己基胺; 杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑, 以及氨基醇如 2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、2-二异丙基氨基乙醇、2-二丁基氨基乙醇、3-(二甲基氨基)-1-丙醇或 1-(二甲基氨基)-2-丙醇。

[0116] 适于烷氧基化反应的氧化烯是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、乙烷基环氧乙烷和 / 或氧化苯乙烯, 它们可以任何顺序或以混合物用于烷氧基化反应中。

[0117] 优选的氧化烯是氧化乙烯、氧化丙烯及其混合物, 特别优选氧化乙烯。

[0118] 优选的聚醚醇是基于在其制备中使用上述类型的饱和脂族或脂环族醇作为起始剂分子的聚氧化烯聚醚醇的那些。非常特别优选基于已经使用在烷基中具有 1-4 个碳原子的饱和脂族醇而制备的聚氧化烯聚醚醇的那些。尤其优选甲醇起始的聚氧化烯聚醚醇。

[0119] 一元聚氧化烯聚醚醇通常在每分子中平均具有至少 2 个氧化烯单元, 优选 5 个氧化乙烯单元, 特别优选至少 7 个, 非常特别优选至少 10 个, 尤其是至少 15 个。

[0120] 一元聚氧化烯聚醚醇通常在每分子中平均具有至多 50 个氧化烯单元, 优选氧化乙烯单元, 优选至多 45 个, 特别优选至多 40 个, 非常特别优选至多 30 个。

[0121] 一元聚氧化烯聚醚醇的分子量优选为至多 4000g/mol, 特别优选不超过 2000g/mol, 非常特别优选不低于 500g/mol, 尤其为 1000 ± 200 g/mol。

[0122] 优选的聚醚醇因此为下式化合物:

[0123] $R^5-O-[-X_i-]_k-H$

[0124] 其中 R^5 如上所定义,

[0125] k 为 5-40, 优选 7-45, 特别优选 10-40 的整数, 和

[0126] 对于 $i = 1-k$ 的各 X_i 可以独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHVin-O-$ 、 $-CHVin-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHPh-O-$ 和 $-CHPh-CH_2-O-$, 优选选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, 特别优选 $-CH_2-CH_2-O-$, 其中 Ph 为苯基且 Vin 为乙烯基。

[0127] 为了进行步骤 (v), 使起始组分 (A) 和 / 或 (P) 在 40-180°C, 优选 50-150°C 的温度和 NCO/OH 当量比为 1 : 1-100 : 1, 优选 1 : 1-50 : 1, 特别优选 1.5 : 1-20 : 1 下相互

反应。

[0128] 用于步骤(v)的材料必须具有NCO基团。优选按照DIN 53185的NCO数为至少1重量%,特别优选至少2重量%,非常特别优选至少5重量%。

[0129] 存在于加成产物(A)或加聚产物(P)中的异氰酸酯基团优选与聚醚醇的反应程度为至多50%,特别优选至多40%,非常特别优选至多30%,特别是至多25%,尤其是至多20%。存在的异氰酸酯基团的反应程度为至少1mol%,优选至少2mol%,特别优选至少3mol%,非常特别优选至少4mol%,特别是至少5mol%,尤其是至少7mol%。

[0130] 反应时间通常为10分钟至5小时,优选15分钟至4小时,特别优选20-180分钟,非常特别优选30-120分钟。

[0131] 为了加速该反应,合适的话可以使用合适的催化剂。

[0132] 它们是已知用于这些目的的常规催化剂,例如金属羧酸盐、金属螯合物或描述于GB-A-0994890中的类型的叔胺、描述于US-A-3 769 318中的类型的烷基化试剂或例如描述于EP-A-0 000 194中的强酸。

[0133] 合适的催化剂尤其是锌化合物,如硬脂酸锌(II)、正辛酸锌(II)、2-乙基己酸锌(II)、环烷酸锌(II)或乙酰丙酮锌(II),锡化合物,如正辛酸锡(II)、2-乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、氧化二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡,三(乙酰乙酸乙酯)合铝,氯化铁(III),辛酸钾,锰、钴或镍化合物以及强酸如三氟乙酸、硫酸、氢氯酸、氢溴酸、磷酸或高氯酸,或这些催化剂的任何混合物。

[0134] 此外,这里可以使用上面用于催化氨基甲酸酯形成反应的催化剂,优选碱金属氢氧化物和羧酸盐,特别优选钠和钾氢氧化物和羧酸盐,非常特别优选钠和钾氢氧化物和乙酸盐,尤其是氢氧化钾和乙酸盐。

[0135] 取决于所用催化剂,还可能形成脲基甲酸酯基团。

[0136] 制备本发明的聚氨酯的反应还可以如DE 10161156所述在铯盐存在下进行。优选的铯盐是其中使用下列阴离子的化合物: F^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$ 和 $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$,其中n为1-20。

[0137] 优选其中阴离子具有式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 和 $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ 之一的羧酸铯,其中n为1-20。特别优选其中阴离子为通式 $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ 的单羧酸根的铯盐,其中n为1-20。这里特别可以提到甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐和2-乙基己酸盐。

[0138] 铯盐的用量为0.01-10mmol铯盐/kg无溶剂批料。它们的用量优选为0.05-2mmol铯盐/kg无溶剂批料。

[0139] 铯盐可以固体形式加入批料中,但优选以溶解形式加入。合适的溶剂是极性非质子溶剂或质子溶剂。

[0140] 适于该方法的但不太优选的催化剂还包括例如描述于EP-A-0 649 866,第4页第7行至第5页第15行中的催化剂。

[0141] 用于本发明方法的优选催化剂是上述类型的锌化合物。非常特别优选使用正辛酸锌(II)、2-乙基己酸锌(II)和/或硬脂酸锌(II)。非常特别优选使用二月桂酸二丁基锡。

[0142] 若使用这些催化剂,则它们的用量基于反应物的总重量为 0.001-5 重量%,优选 0.005-1 重量%。

[0143] 它们可以通过任何所需方法加入反应混合物中。例如,可以在实际反应开始之前将任何要使用的催化剂混入多异氰酸酯组分 (A)、(P) 和 / 或聚醚醇中。同样可以在反应过程中的任何时间点将催化剂加入反应混合物中或在两步反应中在氨基甲酸酯形成反应之后加入,即当 NCO 含量在理论上对应于异氰酸酯和羟基的完全反应时加入。

[0144] 若所用原料中包含用于催化反应的催化剂,则催化剂的加入可以完全或部分省略。这例如在步骤 (i) 反应已经借助合适的催化剂催化且其仍然包含在用于步骤 (v) 中的反应混合物中时确实如此。此外,可所用聚醚醇可能仍包含少量例如氢氧化钾或乙酸钾,其用于催化该聚醚醇的制备或在其后处理中使用或形成且仍存在于产物之中。

[0145] 组分 (A)、(P) 和聚醚醇的混合顺序对本发明而言并不重要;例如,各组分可以同时相互混合,可以首先加入至少部分聚醚醇并且可以将 (A) 和 / 或 (P) 加入其中,或者可以首先加入至少部分 (A) 或 (P),向其中加入聚醚醇并将最后组分加入该混合物中。

[0146] 反应过程例如可以通过按照 DIN 53185 通过滴定测定 NCO 含量而跟踪。在达到所需 NCO 含量后,停止该反应。这在纯热反应程序情况下例如可以通过将反应混合物冷却到室温而进行。当使用上述类型的催化剂时,该反应通常通过加入合适的钝化剂而停止。合适的钝化剂例如为无机或有机酸,对应的酰卤和烷基化试剂。可以提到的实例是磷酸、一氯乙酸、十二烷基苯磺酸、苯甲酰氯、硫酸二甲酯和优选磷酸二丁酯,还有磷酸二-2-乙基己基酯。钝化剂的用量基于催化剂的摩尔数可以为 1-200mol%,优选 20-100mol%。

[0147] 所得多异氰酸酯混合物通常优选具有 2.0-23.0 重量%,特别优选 4.0-22.0 重量%的 NCO 含量。

[0148] 所得多异氰酸酯混合物通常在 23°C 下具有至多 50Pas 的粘度,优选至多 40Pas,特别优选至多 30Pas,非常特别优选至多 20Pas,尤其是至多 15Pas。

[0149] 所得多异氰酸酯混合物通常在 23°C 下具有的粘度为至少 0.2Pas,优选至少 0.3Pas,特别优选至少 1Pas,非常特别优选至少 2Pas,尤其是至少 5Pas。

[0150] 所得多异氰酸酯混合物还可以是固体。此时它们例如可以通过加热到高于玻璃化转变温度的温度而液化或可以用作合适溶剂中的溶液,其中所述溶剂例如上述溶剂之一,优选乙酸丁酯、丁酮、异丁基甲基酮、乙酸甲氧基丙酯、丙酮或乙酸乙酯。

[0151] 合适的话该方法可以在对异氰酸酯基团呈惰性的合适溶剂中进行。合适的溶剂例如为本身已知的常用表面涂敷溶剂,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯或乙二醇单乙基醚乙酸酯、2-乙酸 1-甲氧基丙基酯、乙酸 3-甲氧基正丁基酯、丙酮、2-丁酮、异丁基甲基酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、环戊酮、甲苯、二甲苯、氯苯、石油溶剂油,如以商标名 Solvent **naphtha**[®]、Solvesso[®]、Shellsol[®]、Isopar[®]、Nappar[®] 和 Diasol[®] 市购的较高取代度的芳烃,丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲基醚、一缩二丙二醇二甲基醚、二甘醇乙基醚乙酸酯和二甘醇丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮和 N-甲基己内酰胺,以及优选在 EP-A1697424,第 4 页第 4-32 行中提到的碳酸酯或内酯,特别优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸 1,2-亚乙基酯和碳酸 1,2-亚丙基酯,内酯如 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯和 ϵ -甲基己内酯,或该类溶剂的任何混合物。

[0152] 还可以首先在没有溶剂下制备本发明的异氰酸酯,然后将所得产物溶于溶剂中。

[0153] 使用本发明的多异氰酸酯制备的分散性颗粒借助使用**Malvern**[®] Autosizer 2C 的动态光散射而测量的平均粒度(z 均)通常 $< 1000\text{nm}$, 优选 $< 500\text{nm}$, 特别优选 $< 100\text{nm}$ 。直径通常为 20–80nm。

[0154] 为了使用本发明的多异氰酸酯来制备分散体, 在大多数情况下简单的分散技术对获得具有非常好性能的分散体而言就足够了, 例如使用机械搅拌器, 例如盘式、倾斜叶片、锚式、高速或喷射搅拌器, 或通常用手或振摇而简单混合两种组分。当然还可以使用引入高剪切能的混合技术, 例如喷射分散、高速分散、Ultraturrax 或超声分散。

[0155] 本发明混合物当然可以与用于表面涂敷技术中的常规助剂和添加剂混合。这些例如包括消泡剂、增稠剂、流平剂、颜料、乳化剂、分散剂和溶剂。所需加工粘度通过加入水而设定。

[0156] 本发明进一步提供了本发明的水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯在聚氨酯分散体中的用途以及该聚氨酯分散体。在优选实施方案中, 该聚氨酯分散体可以与其他低粘度多异氰酸酯, 优选粘度至多为 1200mPas, 特别优选粘度至多为 700mPas, 非常特别优选粘度至多为 300mPas 的多异氰酸酯共混。作为该类多异氰酸酯可以使用所有由现有技术已知的脂族、脂环族和芳族异氰酸酯, 尤其是具有脲基甲酸酯、异氰脲酸酯和 / 或不对称异氰脲酸酯基团的那些。

[0157] 作为本发明的水分散性、高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯在涂料组合物或聚氨酯分散体中的反应配对物, 优选使用聚丙烯酸酯多元醇、聚酯醇和 / 或聚醚醇。在特别优选的实施方案中, 这些聚丙烯酸酯多元醇、聚酯醇和 / 或聚醚醇可以呈分散体形式, 例如为初级或次级分散体。例如它们可以包含描述于 DE-A14206044, 第 3 页第 1 行至第 4 页第 30 行中的分散的多元醇组分, 该文献这里作为参考引入。

[0158] 所述在初级分散体中的聚丙烯酸酯多元醇、聚酯醇和 / 或聚醚醇优选具有的分子量 M_n 为至少 500g/mol, 特别优选至少 1000g/mol, 非常特别优选至少 2000g/mol, 尤其是至少 5000g/mol。分子量 M_n 例如可以为至多 200000g/mol, 优选至多 100000g/mol, 特别优选至多 80000g/mol, 非常特别优选至多 50000g/mol。

[0159] 在次级分散体的情况下, 分子量例如可以为至多 1500000g/mol, 优选至多 1200000g/mol, 特别优选至多 1000000g/mol。

[0160] 包含本发明混合物的涂料组合物尤其可以在工业表面涂敷, 尤其是飞行器或大型交通工具的表面涂敷, 木材、机动车的表面涂敷, 尤其是 OEM 或汽车修补涂敷或装饰性表面涂敷中用作底漆、填料、着色面漆或透明清漆。该涂料组合物特别可以用于其中要求特别高的施涂可靠性、外部耐气候性、光学外观和耐溶剂和 / 或化学品性的应用。

[0161] 本发明涂料组合物或聚氨酯分散体的储存期通常为至少 4 小时, 特别优选至少 8 小时。

[0162] 涂层的干燥和固化通常在正常温度条件下进行, 即不加热涂层。然而, 本发明混合物还可以用于生产在施用后在升高的温度下, 例如在 40–250°C, 优选 40–150°C, 尤其是 40–100°C 下干燥和固化的涂层。

[0163] 可以涂敷的基材是任何基材, 优选木材、纸张、纺织品、皮革、无纺织物、聚合物表面、玻璃、陶瓷、矿物建筑材料如模制水泥块和纤维水泥板, 或金属或涂敷的金属, 特别优选例如还可以呈膜或箔形式的聚合物或金属。

[0164] 基材的涂敷通过本领域熟练技术人员已知的常规方法进行,其中将表面涂料配制剂中的至少一种根据本发明的分散性树脂以所需厚度施涂于待涂基材上并除去分散体的挥发性成分,合适的话使用加热。需要的话将该程序可以重复一次或多次。包含本发明多异氰酸酯的涂料组合物可以通过各种喷涂方法施涂,例如使用单组分或双组分喷涂单元的加压空气、无空气或静电喷涂方法,或喷涂、抹涂、刀涂、刷涂、辊涂、压延、浇注、层压、反喷涂或共挤出。涂层厚度通常为约 3-1000g/m²,优选 10-200g/m²。

[0165] 下列实施例说明本发明的主题,但不限制其范围。

实施例

[0166] 高官能度、高度支化或超支化的多异氰酸酯:

[0167] 多异氰酸酯 X1:

[0168] 在氮气保护下将 333g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 置于配有搅拌器、回流冷凝器、气体入口管和滴液漏斗的反应容器中并在充分搅拌下在 1 分钟内加入 100g 溶于 433g 干丙酮中的三羟甲基丙烷 (TMP)。在加入 0.1g 二月桂酸二丁基锡之后,在搅拌下将反应混合物加热到 60℃并按照 DIN 53185 滴定监测 NCO 含量的降低。当 NCO 含量达到 5.4 重量%时,加入 167g 溶于 167g 干丙酮中的 **BASONAT**[®] HA 300 并将该混合物在 60℃下再搅拌 30 分钟。终产物的 NCO 含量为 5.8 重量%。

[0169] 多异氰酸酯 X2:

[0170] 在氮气保护下将 500g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 置于配有搅拌器、回流冷凝器、气体入口管和滴液漏斗的反应容器中并在充分搅拌下在 1 分钟内加入 150g 溶于 650g 干乙酸乙酯中的三羟甲基丙烷 (TMP)。在加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡之后,在搅拌下将反应混合物加热到 40℃并按照 DIN 53185 滴定监测 NCO 含量的降低。当 NCO 含量达到 7.2 重量%时,加入 1250g **BASONAT**[®] HA 300,将该混合物加热到 60℃并在该温度下搅拌 1 小时。然后在 60℃和 8 毫巴下在旋转蒸发器中除去乙酸乙酯。终产物的 NCO 含量为 14.6 重量%。

[0171] 多异氰酸酯 X3:

[0172] 在氮气保护下将 500g 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 置于配有搅拌器、回流冷凝器、气体入口管和滴液漏斗的反应容器中并在充分搅拌下在 1 分钟内加入 150g 溶于 650g 干乙酸乙酯中的三羟甲基丙烷 (TMP)。在加入 0.2g 二月桂酸二丁基锡之后,在搅拌下将反应混合物加热到 40℃并按照 DIN 53185 滴定监测 NCO 含量的降低。当 NCO 含量达到 7.2 重量%时,加入 1075g **BASONAT**[®] HI 100,将该混合物加热到 60℃并在该温度下搅拌 1 小时。然后在 60℃和 8 毫巴下在旋转蒸发器中除去乙酸乙酯。终产物的 NCO 含量为 16.2 重量%。**BASONAT**[®] HA 300, BASF AG:具有高脲基甲酸酯基团含量的 HDI 多异氰酸酯,粘度:约 350mPas,固含量=100%,NCO 含量=19.5 重量%。**BASONAT**[®] HI 100, BASF AG:具有高异氰脲酸酯基团含量的 HDI 多异氰酸酯,在 23℃下的粘度 (DIN EN ISO 3219) = 2500-4000mPas,固含量=100%,NCO 含量 (DIN EN ISO 11909) = 21.5-22.5%。

[0173] 聚醚醇

[0174] Y1 = 甲醇起始的单官能聚氧化乙烯,使用氢氧化钾作为催化剂制备且按照 DIN 53240 测量的平均 OH 数为 53mg KOH/g,对应于平均分子量为约 1000g/mol。仍存在的碱性

催化剂残余物随后用乙酸中和并使产物脱盐。

[0175] Y2 = 甲醇起始的单官能聚氧化乙烯,使用氢氧化钾作为催化剂制备且按照 DIN 53240 测量的平均 OH 数为 29mg KOH/g,对应于平均分子量为约 2000g/mol。仍存在的碱性催化剂残余物随后用乙酸中和并使产物脱盐。

[0176] Y3 = 甲醇起始的单官能聚氧化乙烯,使用氢氧化钾作为催化剂制备且按照 DIN 53240 测量的平均 OH 数为 112mg KOH/g,对应于平均分子量为约 500g/mol。仍存在的碱性催化剂残余物随后用乙酸中。通过用 HCl 滴定测得碱度为 10.6mmol/kg。

[0177] 然后将约 0.12g 无水对甲苯磺酸加入 75g 聚醚中和并由此使碱度为 2mmol/kg (HCl 滴定)。

[0178] 多异氰酸酯

[0179] Z1 = 80% 甲苯 -2,4- 二异氰酸酯和 20% 甲苯 -2,6- 二异氰酸酯的异构体混合物

[0180] Z2 = BASF AG 的 **Basonat**[®] HI 100 (见上)

[0181] Z3 = 市售乳化剂改性的多异氰酸酯,其基于异氰脲酸酯化的六亚甲基二异氰酸酯、NCO 含量为 ~ 17+/-0.5% (BASF AG 的 **Basonat**[®] HW 100)。

[0182] Z4 = 市售乳化剂改性的多异氰酸酯,基于异氰脲酸酯化的六亚甲基二异氰酸酯,在 **Solvenon**[®] PC 中的 80% 溶液, NCO 含量为 ~ 13.5+/-0.5% (BASF AG 的 **Basonat**[®] HW 180)。

[0183] 实施例 1

[0184] 在室温下将 40g 聚醚醇 Y2 加入 250g 超支化的多异氰酸酯 X1 中。将该反应溶液在 50-60°C 下搅拌 3 小时。在少量取样之后,发现在分散于水中之后仍易于沉降;为此,进一步加入 10g 在 150g 丙酮中的聚醚醇 Y2。再过 2 小时之后,取样显示产物在水中形成不再沉降的细乳液。

[0185] 除去丙酮得到浅黄色树脂,其粘度为 12000mPas (23°C) 且 NCO 含量为 2.95%。

[0186] 制备浓度为 67% 的该树脂在碳酸亚丙酯中的溶液用于表面涂敷配制剂。

[0187] 实施例 2

[0188] 中间体 - 将 320g 聚醚醇 Y3 加入 53g 多异氰酸酯 Z1 中,将该混合物在 75-80°C 和氮气下搅拌 1-2 小时,然后冷却到室温。样品显示在 IR 中不存在 NCO 谱带。

[0189] 将 88g 中间体加入 400g 多异氰酸酯 Z2 和 100g 超支化的多异氰酸酯 X2 的混合物中。在 50-70°C 下搅拌 4 小时后,少量取样且其可以容易地分散于水中。

[0190] 得到作为产物的基本无色树脂,其粘度为 7590mPas (23°C) 且 NCO 含量为 16.5%。

[0191] 实施例 3

[0192] 中间体一如实施例 2

[0193] 将 88g 来自实施例 2 的中间体加入 400g 多异氰酸酯 Z2 和 100g 超支化的多异氰酸酯 X3 的混合物中。在 50-60°C 下搅拌 5 小时后,少量取样且其可以容易地分散于水中。

[0194] 得到作为产物的浅黄色树脂,其粘度为 8890mPas (23°C) 且 NCO 含量为 16.5%。

[0195] 实施例 4

[0196] 将 56g 聚醚醇 Y1 加入 400g 多异氰酸酯 Z2 和 100g 超支化的多异氰酸酯 X2 的混合物中。在 70-80°C 下搅拌 4 小时后,少量取样且其可以容易地分散于水中。

[0197] 该产物在冷却后变成固体且 NCO 值经测定为 17.4%。

[0198] 对表面涂料的应用测试：

[0199] 作为举例将本发明的多异氰酸酯和对比多异氰酸酯（硬化剂）与含水的羟基官能组分混合：

[0200] 羟基官能组分：

[0201] 第 1 步：

[0202] 328g **Plusaqua**[®] V 608（浓度约 80%）OH 官能聚酯树脂，Omya AG18g 用于中和的胺，AMP 90[2-氨基-2-甲基-1-丙醇，在水中的 90%溶液，Angus-Chemie]

[0203] 454g 去离子水

[0204] 得到

[0205] 800g 羟基官能化混合物（浓度约 33%）

[0206] 第 2 步：

[0207] 240g **Daotan**[®] (VTW) 1225（浓度约 40%）羟基官能化的聚酯改性聚氨酯分散体，Vianova Resins

[0208] 290g 羟基官能混合物（浓度约 33%，来自第 1 步）

[0209] 3g AMP 90 (pH 8.6)

[0210] 107g 去离子水

[0211] 16g **Fluorad**[®] FC 430（浓度为 10%），消泡剂，3M 得到

[0212] 656g 羟基官能组分（浓度约 29.3%）

[0213] 将羟基官能组分以下列比例与多异氰酸酯组分混合。为此将实施例 4 的混合物用碳酸 1,2-亚丙酯以 80 : 20 的比例稀释。

[0214]

	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
羟基官能组分, 浓度为 29.3%	77.3g	73.9g	67.3g	65.1g	68.4g
多异氰酸酯 Z3	22.7g				
多异氰酸酯 Z4		27.1g			
实施例 2, 100%			19.7g		
实施例 4, 浓度为 80% ; 20% 碳酸亚丙酯				23.8g	
实施例 3, 浓度为 100%					20.0g
去离子水			13.0g	11.0g	11.6g

	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
当时的 pH			8.0	8.1	8.0
24 小时后的 pH			6.7	6.8	6.6

[0215] 借助拉膜装置涂敷等级烘烤板 (180 μm 湿)。将以此方式得到的透明涂层在 60–120°C 下在对流烘箱中固化 30 分钟,然后在 23°C /50% 大气湿度的标准条件下冷却。得到 $\sim 40 \mu\text{m}$ 的干膜层厚。

[0216]

30 分钟后的层厚	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
60°C	~ 40	~ 40	37	34	39
70°C	~ 40	~ 40	37	32	39
80°C	~ 40	~ 40	38	35	40
90°C	~ 40	~ 40	42	37	41
100°C	~ 40	~ 40	38	36	40
110°C	~ 40	~ 40	38	35	40
120°C	~ 40	~ 40	35	35	40

[0217] 使用本发明的多异氰酸酯生产的表面涂层比使用标准异氰酸酯 (参考实施例 5 和 6) 生产的那些具有更高 (更好) 的硬度。此外,发现与参考实施例 6 相比具有更低的脆性 (划格法)。

[0218] 硬度通过 **König** 的方法 (EN ISO 1522) 以摆杆硬度测定。硬度越高越好。

[0219] 划格法值按照 DIN 53151 测定 (0 = 非常好 ;5 = 非常脆)。

[0220] 摆杆硬度 :

[0221]

T/°C	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
60	31	25	40	37	31
70	44	40	53	56	56
80	48	61	67	72	71
90	49	80	73	88	85

T/°C	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
100	51	90	87	96	91
110	52	91	92	101	95
120	77	93	95	104	101

[0222] 划格法：

[0223]

T/°C	参考实施例 5	参考实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
60	2.5	5	5	3	3
70	2	5	2.5	3	3
80	0	5	2.5	2.5	3
90	0	5	1	2	3.5
100	1	5	1	1.5	1.5
110	0.5	5	1	1.5	1.5
120	0	4.5	1	1.5	3

[0224] 此外,所有膜的弹性以 Erichsen 杯突指数(按照 DIN EN ISO 1520 的 Erichsen 试验)测定。所有膜给出高于 9 的值。因此根据该试验将这些膜评价为弹性非常大。

[0225] 此外,进行丙酮试验以测量耐溶剂性。所有膜给出至少 100 次双冲程。