



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101381443 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200810137926. X

(22) 申请日 2008. 07. 11

(30) 优先权数据

102007032666. 3 2007. 07. 13 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·-J·拉斯 R·哈尔帕普

(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

(56) 对比文件

WO 2005066667 A1, 2005. 07. 21,

US 4468492 A, 1984. 08. 28,

CN 1234812 A, 1999. 11. 10,

WO 2005090500 A1, 2005. 09. 29,

CN 1675293 A, 2005. 09. 28,

CN 1651532 A, 2005. 08. 10,

US 5587502 A, 1996. 12. 24,

审查员 王东涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/38(2006. 01)

C08G 18/77(2006. 01)

C08G 18/80(2006. 01)

C09D 175/04(2006. 01)

C07F 7/18(2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

包含脲基甲酸酯和硅烷基团的多异氰酸酯

(57) 摘要

本发明涉及包含脲基甲酸酯基团和硅烷基团的多异氰酸酯,涉及制备它们的方法和它们在聚氨酯聚合物的生产中用作起始组分,更特别地作为在聚氨酯漆和涂料中的交联剂组分的用途。本发明克服了现有技术中的以下问题:平均异氰酸酯官能度的减少,粘度的增加以及硅烷官能团的无规分布。本发明的方法包括使:A)至少一种包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯和/或羟基酰胺,其可从氨基硅烷与环状碳酸酯和/或内酯的反应获得;与,基于A)的NCO-活性基团,摩尔过量的B)至少一种具有以脂肪族、脂环族、芳脂族和/或芳香族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯反应;并且任选地随后除去未反应的过量二异氰酸酯。

CN 101381443 B

1. 一种制备包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的方法,包括使:

A) 至少一种包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯和 / 或羟基酰胺,其可从氨基硅烷与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应获得;

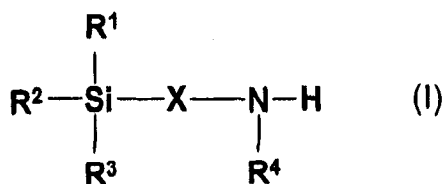
与,基于 A) 的 NCO- 活性基团,摩尔过量的

B) 至少一种具有以脂肪族、脂环族、芳脂族和 / 或芳香族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯

反应;并且

任选地随后除去未反应的过量二异氰酸酯。

2. 权利要求 1 的方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷



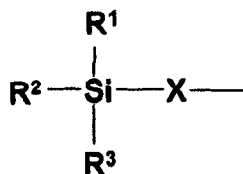
与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 是相同或不同的,为具有最多 18 个碳原子并任选地包含最多 3 个来自氧、硫和氮的杂原子的饱和或不饱和的,直链或支链的,脂肪族或脂环族的,或芳香族或芳脂族的基团;

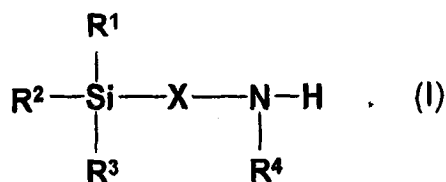
X 是直链或者支链的具有至少 2 个碳原子并任选包含最多 2 个亚氨基 (-NH-) 的有机基团;和

R<sup>4</sup> 是氢,或具有最多 18 个碳原子的饱和或不饱和的,直链或支链的,脂肪族或脂环族的,或芳香族或芳脂族的基团,或具有下式的基团:



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 X 是如上面所定义。

3. 权利要求 1 的方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷



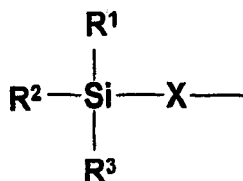
与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 是相同或不同的,为饱和的直链或支链的脂肪族或脂环族的基团,具有最多 6 个碳原子并任选地包含最多 3 个氧原子;

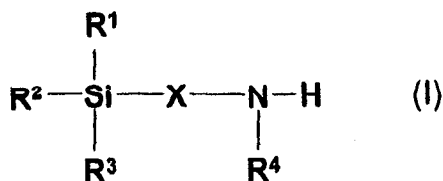
X 是直链或支链的具有 2-10 个碳原子的亚烷基,任选包含最多 2 个亚氨基 (-NH-);和

R<sup>4</sup> 是氢, 饱和的直链或支链的具有最多 6 个碳原子的脂肪族或脂环族基团, 或具有下式的基团:



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 X 是如上面所定义。

4. 权利要求 1 的方法, 其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷



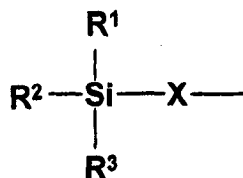
与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 每个都是烷基, 所述烷基具有最多 6 个碳原子, 和 / 或包含最多 3 个氧原子的烷氧基, 前提条件是 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 的至少一个是烷氧基;

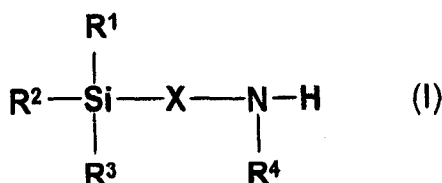
X 是直链或支链的具有 3 或 4 个碳原子的亚烷基; 和

R<sup>4</sup> 是氢、甲基或具有下式的基团



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 X 是如上面所定义。

5. 权利要求 1 的方法, 其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷



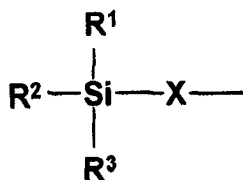
与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 是相同或不同的, 为甲基、甲氧基或乙氧基, 前提条件为 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 的至少一个是甲氧基或乙氧基;

X 是亚丙基 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 和

R<sup>4</sup> 是氢、甲基或具有下式的基团:



其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{X}$  是如上面所定义。

6. 权利要求 1 的方法, 其中 A) 包含 3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 / 或 3- 氨基丙基甲基二乙氧基硅烷与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物。

7. 权利要求 1 的方法, 其中 A) 包含氨基硅烷与碳酸亚乙酯和 / 或碳酸异丙烯酯的反应产物。

8. 权利要求 1 的方法, 其中 A) 包含氨基硅烷与  $\beta$ - 丙内酯、 $\gamma$ - 丁内酯、 $\gamma$ - 戊内酯、 $\gamma$ - 己内酯和 / 或  $\epsilon$ - 己内酯的反应产物。

9. 权利要求 1 的方法, 其中 B) 包含具有以脂肪族和 / 或脂环族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯。

10. 权利要求 1 的方法, 其中 B) 包含 1,6- 二异氰酸根合己烷、1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根合甲基环己烷、2,4'- 和 / 或 4,4'- 二异氰酸根合二环己基甲烷或它们的混合物。

11. 权利要求 1 的方法, 其中反应在加速脲基甲酸酯基团形成的催化剂存在下进行。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述催化剂包含锌羧酸盐和 / 或锆羧酸盐。

13. 权利要求 11 的方法, 其中所述催化剂包含正辛酸锌 (II)、2- 乙基 -1- 己酸锌 (II)、硬脂酸锌 (II)、正辛酸锆 (IV)、2- 乙基 -1- 己酸锆 (IV) 和 / 或新癸酸锆 (IV)。

14. 包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯, 其通过权利要求 1 的方法进行制备。

15. 权利要求 14 的包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯, 其中包含脲基甲酸酯基团的所述多异氰酸酯用封端剂封端。

16. 涂料组合物, 包含权利要求 14 的带脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯。

17. 用权利要求 18 的涂料组合物涂覆的基材。

## 包含脲基甲酸酯和硅烷基团的多异氰酸酯

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2007 年 7 月 13 提交的德国专利申请 No. 10 2007 032666.3 的优先权, 其以全文形式在此引入作为参考用于所有有用目的。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及包含脲基甲酸酯基团和硅烷基团的多异氰酸酯, 制备它们的方法和它们在聚氨酯聚合物的生产中用作起始组分, 更特别地在聚氨酯漆和涂料中作为交联剂组分的用途。

### 背景技术

[0004] 包含烷氧硅烷基团的多异氰酸酯混合物已经存在很长时间了。这类产品 (其除了异氰酸酯基团还包含第二结构, 该第二结构是活性的 (即, 能够交联)), 在过去已经被用于不同的聚氨酯体系和聚氨酯应用中, 以获得特殊性能 - 例如, 用于增强涂层的粘附力、耐化学性或抗划伤性。

[0005] 例如, WO 03/054049 描述了异氰酸酯官能的硅烷作为聚氨酯热熔粘合剂的增粘剂, 其由低单体含量的脂肪族或脂环族多异氰酸酯和仲氨基丙基三甲氧基硅烷 (secondary aminopropyltrimethoxysilanes) 制备获得。

[0006] 同样, 根据 JP-A 2005015644 的教导, 通过使用用 N- 取代的, 即, 仲氨基丙基烷氧基硅烷改性的异氰酸酯预聚物或多异氰酸酯, 可增强粘合剂和密封剂的粘附力。

[0007] EP-B 0994139 要求保护脂肪族和 / 或脂环族多异氰酸酯与不足量的烷氧基硅烷 - 官能的天冬氨酸酯 (在 EP0596360 中描述的种类, 作为异氰酸酯官能化合物的共反应物), 以及如果需要的话与聚环氧乙烷聚醚醇的反应产物, 作为具有加速固化特征的单组分水分交联涂料、粘合剂或密封剂的粘结剂。

[0008] 在 WO 02/058569 中还描述了脂肪族和 / 或脂环族的多异氰酸酯与不足量的烷氧基硅烷官能的天冬氨酸酯或仲氨基烷基硅烷的反应产物, 作为用于二组分聚氨酯粘合底漆的交联剂组分。

[0009] EP-B 0 872 499 描述了水性二组分聚氨酯涂料材料, 其包含含有异氰酸酯基团和烷氧基甲硅烷基基团的化合物作为它们的交联剂组分。使用这些特定的多异氰酸酯导致涂料结合增强的抗水性与高光泽。

[0010] 亲水改性的包含烷氧基硅烷基团的多异氰酸酯, 其因此更容易乳化, 同样地早已经被确定为用于水性的 2K (2-组分) 涂料和粘合剂分散体的交联剂组分 (例如 EP-A 0 949 284)。

[0011] 近段时间已经看到有人提出将脂肪族的和 / 或脂环族的多异氰酸酯与 N, N- 二 (三烷氧基甲硅烷基丙基) 胺的反应产物作为用于改善溶剂基、热固化、2K PU 汽车透明涂层 (automotive clearcoat) 和外涂层材料的抗划伤性的交联剂组分 (EP 1 273 640)。

[0012] 所有这些包含硅烷基团的多异氰酸酯混合物的共同特征为: 它们通过未改性的多

异氰酸酯或多异氰酸酯预聚合物与包含对异氰酸酯基团有活性的基团的有机官能硅烷的比例反应进行制备,硅烷的实例是巯基官能的硅烷、伯氨基烷基硅烷、仲 N- 烷基取代的氨基烷基硅烷或烷氧基硅烷官能的天冬氨酸酯。

[0013] 然而,这类改性,不可避免地导致平均异氰酸酯官能度相对于起始多异氰酸酯的官能度减少。这种减少的影响与反应产物的目标硅烷含量成比例地增加。然而在实践中,在上述应用中(如涂料材料或粘合剂),例如,为了获得高网络密度,特定需要的是具有很高异氰酸酯官能度的多异氰酸酯交联剂。

[0014] 而且,随着改性度增大,在产品的粘度方面也急剧升高,这是由于硫代氨基甲酸酯基团(thiourethane groups)和更特别地脲基团被引入到分子中;因此,已有的包含硅烷基团的多异氰酸酯通常仅能够以使用相当大量的有机溶剂的溶解形式进行使用。

[0015] 这种产品的已有的制备方法的其他缺点是:多异氰酸酯与异氰酸酯活性的有机官能硅烷的反应引起硅烷官能团在低聚多异氰酸酯混合物上的无规分布。除了包含所需要的硅烷-官能化的多异氰酸酯,该反应混合物往往还包含未改性的起始多异氰酸酯,和随改性程度提高在提高的程度上含有完全没有异氰酸酯的分子,这种分子仅仅携带硅烷基团作为它们的活性基团。当这类产品用作聚氨酯体系中的交联剂时,结果为硅烷单元在聚合物主链中不均匀分布,由此不是最好的性能水平。

## 发明内容

[0016] 本发明的一种实施方案是制备包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的方法,包括使

[0017] A) 至少一种包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯和/或羟基酰胺,其可从氨基硅烷与环状碳酸酯和/或内酯的反应获得;

[0018] 与,基于 A) 的 NCO- 活性基团,摩尔过量的

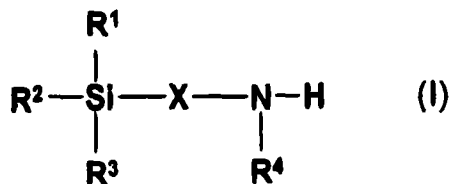
[0019] B) 至少一种具有以脂肪族、脂环族、芳脂族(araliphatically)和/或芳香族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯

[0020] 反应;并且

[0021] 任选地随后除去未反应的过量二异氰酸酯。

[0022] 本发明的另一种实施方案是上述方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷

[0023]



[0024] 与环状碳酸酯和/或内酯的反应产物,

[0025] 其中

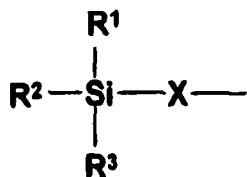
[0026]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  是相同或不同的,为饱和或不饱和的,直链或支链的,脂肪族或脂环族的,或任选取代的芳香族或芳脂族(araliphatic)的基团,上述基团具有最多 18 个碳原子并任选地包含最多 3 个来自氧、硫和氮的杂原子;

[0027] X 是直链或者支链的具有至少 2 个碳原子并任选包含最多 2 个亚氨基(-NH-)的有

机基团 ;和

[0028]  $R^4$  是氢,或饱和或不饱和的,直链或支链的,脂肪族或脂环族的,或任选取代的芳香族或芳脂族的具有最多 18 个碳原子的基团,或具有下式的基团:

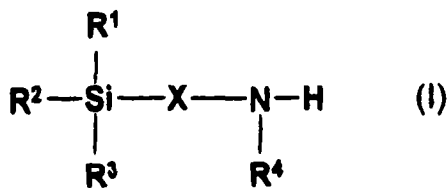
[0029]



[0030] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 是如上面所定义。

[0031] 本发明的另一种实施方案是上述方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷

[0032]



[0033] 与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

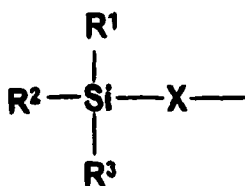
[0034] 其中

[0035]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  是相同或不同的,为饱和的直链或支链的脂肪族或脂环族的基团,具有最多 6 个碳原子并任选地包含最多 3 个氧原子;

[0036] X 是直链或支链的具有 2-10 个碳原子的亚烷基,任选包含最多 2 个亚氨基 (-NH-);和

[0037]  $R^4$  是氢,饱和的直链或支链的具有最多 6 个碳原子的脂肪族或脂环族基团,或具有下式的基团:

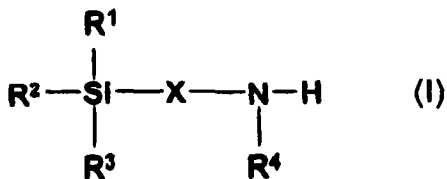
[0038]



[0039] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 是如上面所定义。

[0040] 本发明的另一种实施方案是上述方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷

[0041]



[0042] 与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

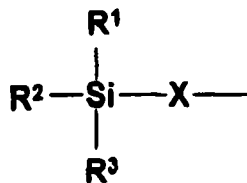
[0043] 其中

[0044]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自是烷基,所述烷基具有最多 6 个碳原子,和 / 或包含最多 3 个氧原子的烷氧基,前提条件是  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  的至少一个是烷氧基;

[0045] X 是直链或支链的具有 3 或 4 个碳原子的亚烷基;和

[0046]  $R^4$  是氢、甲基或具有下式的基团

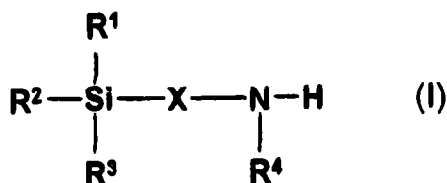
[0047]



[0048] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 是如上面所定义。

[0049] 本发明的另一种实施方案是上述方法,其中 A) 包含具有通式 (I) 的氨基硅烷

[0050]



[0051] 与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物,

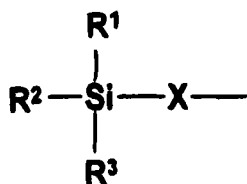
[0052] 其中

[0053]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  是相同或不同的,为甲基、甲氧基或乙氧基,前提条件为  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  的至少一个是甲氧基或乙氧基;

[0054] X 是亚丙基 (即,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ );和

[0055]  $R^4$  是氢、甲基或具有下式的基团:

[0056]



[0057] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 是如上面所定义。

[0058] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 A) 包含 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 / 或 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷与环状碳酸酯和 / 或内酯的反应产物。

[0059] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 A) 包含氨基硅烷与碳酸亚乙酯和 / 或碳酸异丙烯酯的反应产物。

[0060] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 A) 包含氨基硅烷与  $\beta$ -丙内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯和 / 或  $\epsilon$ -己内酯的反应产物。

[0061] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中 B) 包含具有以脂肪族和 / 或脂环族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯。

[0062] 本发明另一实施方案是上述方法,其中 B) 包含 1,6-二异氰酸根合己烷、1-异氰酸



根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷或它们的混合物。

[0063] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中该反应是在加速脲基甲酸酯基团形成的催化剂存在下进行。

[0064] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中所述催化剂包含锌羧酸盐和/或锆羧酸盐。

[0065] 本发明的另一实施方案是上述方法,其中所述催化剂包含正辛酸锌(II)、2-乙基-1-己酸锌(II)、硬脂酸锌(II)、正辛酸锆(IV)、2-乙基-1-己酸锆(IV)和/或新癸酸锆(IV)。

[0066] 本发明又一个实施方案是通过上述方法制备的包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯。

[0067] 本发明的又一个实施方案是上述的通过上述方法制备的包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯,其中所述包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯用封端剂进行封端。

[0068] 本发明又一个实施方案是包含通过上述方法制备的携带脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的涂料组合物。

[0069] 本发明又一个实施方案是用上述涂料组合物涂覆的基材,所述涂料组合物包含通过上述方法制备的携带脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯。

## 具体实施方式

[0070] 因此,本发明的目的是提供新的包含硅烷基团的多异氰酸酯,其不受现有技术的缺点阻碍。这些新的多异氰酸酯应该在每个分子中携带两种官能团,即异氰酸酯基团和硅烷基团,同时应该具有高的平均异氰酸酯官能度,并然而应该显示出低粘度。

[0071] 该目的通过提供经创造性改性的多异氰酸酯而达到,该多异氰酸酯在下面进行更详细地描述并且相应地通过它们的制备方法进行更详细地描述。

[0072] 本发明是基于以下的惊奇发现:可通过氨基烷基硅烷与环状碳酸酯或内酯在开环情况下的反应获得的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯和/或羟基酰胺,可以容易地与过量的单体二异氰酸酯反应以形成储存稳定的、浅色脲基甲酸酯多异氰酸酯,其以即使具有高异氰酸酯官能度和高硅烷含量也具有低粘度为特征。

[0073] 本发明提供制备包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的方法,该方法是通过使

[0074] A) 至少一种包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯和/或羟基酰胺(其可由氨基硅烷与环状碳酸酯和/或内酯的反应获得)

[0075] 与,基于组分A)的NCO-活性基团,摩尔过量数量的

[0076] B) 至少一种具有以脂肪族、脂环族、芳脂族和/或芳香族方式连接的异氰酸酯基团的二异氰酸酯

[0077] 进行反应

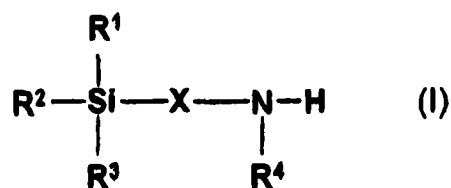
[0078] 并且,必要时,随后除去未反应的过量二异氰酸酯。

[0079] 本发明还提供可通过上述方法获得的包含脲基甲酸酯基团和硅烷基团的多异氰酸酯,和进一步提供它们在聚氨酯聚合物的生产中用作起始组分,更特别地作为聚氨酯漆和涂料中的交联剂组分的用途。

[0080] 用于本发明方法的起始化合物 A) 是氨基硅烷与环状碳酸酯或内酯的任何需要的反应产物。

[0081] 用于制备起始化合物 A) 的合适的氨基硅烷是例如具有通式 (I) 的那些：

[0082]



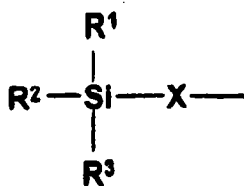
[0083] 其中

[0084]  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  是相同或不同的基团，各自为饱和或不饱和的，直链或支链的，脂肪族或脂环族的，或任选取代的芳香族或芳脂族的具有最多 18 个碳原子的基团，并且如果需要可以包含最多 3 个来自氧、硫、氮的杂原子；

[0085] X 是直链或者支链的具有至少 2 个碳原子的有机基团，并且如果需要可以包含最多 2 个亚氨基 (-NH-)；和

[0086]  $\text{R}^4$  是氢，饱和或不饱和的，直链或支链的，脂肪族或脂环族的，或任选取代的芳香族或芳脂族的具有最多 18 个碳原子的基团，或具有下式的基团：

[0087]



[0088] 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和 X 是如上面所定义。

[0089] 合适的氨基硅烷是，例如，3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、3-氨基丙基二异丙基乙氧基硅烷、3-氨基丙基三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三丁氧基硅烷、3-氨基丙基苯基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基苯基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷、2-氨基异丙基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三甲氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷、4-氨基丁基甲基二甲氧基硅烷、4-氨基丁基甲基二乙氧基硅烷、4-氨基丁基乙基二甲氧基硅烷、4-氨基丁基乙基二乙氧基硅烷、4-氨基丁基二甲基甲氧基硅烷、4-氨基丁基苯基二甲氧基硅烷、4-氨基丁基苯基二乙氧基硅烷、4-氨基(3-甲基丁基)甲基二甲氧基硅烷、4-氨基(3-甲基丁基)甲基二乙氧基硅烷、4-氨基(3-甲基丁基)三甲氧基硅烷、3-氨基丙基苯基甲基-n-丙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二丁氧基硅烷、3-氨基丙基二乙基甲基硅烷、3-氨基丙基甲基二(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三(2-乙基己氧基)硅烷、N-(6-氨基己基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、二(3-三

甲氧基甲硅烷基丙基)胺,二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺,(氨基氨基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷,N-乙烯基苄基-N-(2-氨基)-3-氨基丙基聚硅氧烷(polysiloxane),N-乙烯基苄基-N-(2-氨基)-3-氨基丙基聚硅氧烷,3-脲丙基三乙氧基硅烷,3-(间-氨基苯氧基)丙基三甲氧基硅烷,间-和/或对-氨基苯基三甲氧基硅烷,3-(3-氨基丙氧基)-3,3-二甲基-1-丙烯基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基甲基二(三甲基甲硅烷氧基)硅烷,3-氨基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷,3-氨基丙基五甲基二硅氧烷或上述氨基硅烷的所希望的混合物。

[0090] 用于制备起始组分 A) 的优选氨基硅烷是具有通式 (I) 的那些,其中:

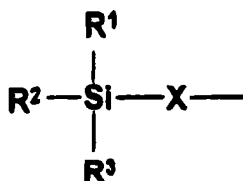
[0091]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  是相同的或不同的基团,并且各自是饱和的直链或支链的脂肪族或脂环族的基团,上述基团具有最多 6 个碳原子,并且必要时可包含最多 3 个氧原子,

[0092] X 是直链或支链的亚烷基,其具有 2-10 个碳原子,和,必要时,能包含最多 2 个亚氨基(-NH-),

[0093] 和

[0094]  $R^4$  是氢,饱和的直链或支链的具有最多 6 个碳原子的脂肪族或脂环族基团,或具有下式的基团:

[0095]



[0096] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 具有上述定义。

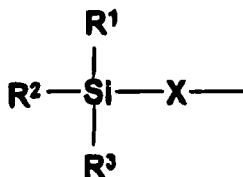
[0097] 优选地

[0098]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自为烷基,具有最多 6 个碳原子,和/或包含最多 3 个氧原子的烷氧基,前提条件是基团  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  的至少一个是这样的烷氧基,

[0099] X 是直链或支链的具有 3 或 4 个碳原子的亚烷基,和

[0100]  $R^4$  是氢、甲基或具有下式的基团

[0101]



[0102] 其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和 X 具有上述定义。

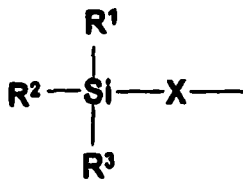
[0103] 特别优选地,

[0104]  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自为甲基、甲氧基和/或乙氧基,前提条件是基团  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  的至少一个是甲氧基或乙氧基;

[0105] X 是亚丙基(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-);和

[0106]  $R^4$  是氢、甲基或具有下式的基团

[0107]



[0108] 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和 X 具有上述定义。

[0109] 特别优选的氨基硅烷是 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 / 或 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0110] 在用于本发明方法的起始化合物 A) 的制备中, 所述的氨基硅烷与任何需要的环状碳酸酯和 / 或内酯在开环情况下进行反应。

[0111] 合适的环状碳酸酯更特别地是在环中具有 3 或 4 个碳原子的那些, 和必要时, 还可以被取代, 例如, 1,3-二氧戊环-2-酮 (碳酸亚乙酯, EC)、4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮 (碳酸异丙烯酯, PC)、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮 (碳酸甘油酯)、4-苯氧基甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮 (碳酸三亚甲基酯)、5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮、5-甲基-5-丙基-1,3-二噁烷-2-酮、5-乙基-5-(羟甲基)-1,3-二噁烷-2-酮 (TMP 碳酸酯)、4-异丙基-5,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇碳酸酯)、4-叔丁基-5-甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (2,4,4-三甲基戊烷-1,3-二醇碳酸酯)、2,4-二氧杂螺 [5.5] 十一烷-3-酮 (环己烷-1,1-二甲醇螺碳酸酯) 或上述环状碳酸酯的任何需要的混合物。优选的环状碳酸酯是碳酸亚乙酯和 / 或碳酸异丙烯酯。

[0112] 合适的内酯是例如那些在环中具有 3-6 个碳原子的内酯, 并且必要时, 还可以被取代, 例如,  $\beta$ -丙内酯,  $\beta$ -丁内酯,  $\beta$ -戊内酯,  $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯,  $\gamma$ -戊内酯,  $\gamma$ -苯基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二苯基- $\gamma$ -丁内酯,  $\gamma$ -己内酯 ( $\gamma$ -己内酯),  $\gamma$ -庚内酯,  $\gamma$ -辛内酯,  $\gamma$ -壬内酯,  $\gamma$ -癸内酯,  $\gamma$ -十一内酯 ( $\gamma$ -undecalactone),  $\gamma$ -十二内酯 ( $\gamma$ -dodecalactone),  $\gamma$ -甲基- $\gamma$ -癸内酯 ( $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -decanolactone),  $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯,  $\delta$ -戊内酯,  $\delta$ -己内酯,  $\delta$ -辛内酯,  $\delta$ -壬内酯,  $\delta$ -癸内酯,  $\delta$ -十一内酯,  $\delta$ -十三内酯,  $\delta$ -十四内酯,  $\gamma$ -乙基- $\gamma$ -丁基- $\delta$ -戊内酯, 八氢香豆素,  $\epsilon$ -己内酯,  $\gamma$ -苯基- $\epsilon$ -己内酯,  $\epsilon$ -癸内酯或上述内酯的所需要任何的混合物。优选的内酯是  $\beta$ -丙内酯,  $\gamma$ -丁内酯,  $\gamma$ -戊内酯,  $\gamma$ -己内酯和 / 或  $\epsilon$ -己内酯。

[0113] 通过所述氨基硅烷与环状碳酸酯或内酯的反应来制备起始化合物 A) 本身是已知的, 并且可以例如根据描述在 SU 295764、US 4 104 296、EP-B 0 833 830 或 WO 98/18844 中的方法进行。在这些情况下, 通常地, 反应物在 15-100°C, 优选地 20-60°C 的温度下彼此以等摩尔量进行反应。可替换的选择是使其中一种组分, 例如氨基硅烷或环状碳酸酯和 / 或内酯, 摩尔过量, 但优选地过量不超过 10mol%, 特别优选不超过 5mol%。可用这种方式获得的羟基-官能的起始化合物 A) 一般而言是低粘度的无色液体, 当使用环状碳酸酯时, 其包含氨基甲酸酯基团, 和当使用内酯时, 其包含酰胺基团。

[0114] 用于本发明方法的合适的起始化合物 B) 是具有以脂肪族、脂环族、芳脂族和 / 或芳香族方式连接的异氰酸酯基团的任何需要的二异氰酸酯, 其可以是已经通过任何希

望的方法制备,例如通过光气化或通过无光气途径,例如通过氨基甲酸酯裂解(urethane cleavage)。合适的起始二异氰酸酯的实例是分子量范围为 140-400g/mol 的那些,例如 1,4-二异氰酸根合丁烷,1,6-二异氰酸根合己烷(HDI),1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷,2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷,1,10-二异氰酸根合癸烷,1,3-和 1,4-二异氰酸根合环己烷,1,4-二异氰酸根合-3,3,5-三甲基环己烷,1,3-二异氰酸根合-2-甲基环己烷,1,3-二异氰酸根合-4-甲基环己烷,1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯;IPDI),1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷,2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷,1,3-和 1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷,4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基二环己基甲烷,4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷,4,4'-二异氰酸根合-1,1'-二(环己基),4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基-1,1'-二(环己基),4,4'-二异氰酸根合-2,2',5,5'-四甲基-1,1'-二(环己基),1,8-二异氰酸根合-对-薄荷烷(1,8-diisocyanato-p-menthane),1,3-二异氰酸根合金刚烷,1,3-二甲基-5,7-二异氰酸根合金刚烷,1,3-和 1,4-二(异氰酸根合甲基)苯,1,3-和 1,4-二(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(TMXDI),二(4-(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯基)碳酸酯,1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯,2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯,和这些异构体的任何需要的混合物,二苯基甲烷 2,4'-和 / 或 4,4'-二异氰酸酯和亚萘基 1,5-二异氰酸酯,和上述二异氰酸酯的任何需要的混合物。而且,其他同样合适的二异氰酸酯可见,例如 Justus Liebigs Annalen der Chemie volume 562(1949)pp. 75-136。

[0115] 作为起始组分 B) 优选的是具有以脂肪族和 / 或脂环族方式连接的异氰酸酯基的所述二异氰酸酯。

[0116] 用于本发明方法的特别优选的起始组分 B) 是 1,6-二异氰酸根合己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,4'-和 / 或 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷或这些二异氰酸酯的任何需要的混合物。

[0117] 为了实施本发明的方法,包含硅烷基团的羟基酰胺和 / 或羟基氨基甲酸酯 A) 与二异氰酸酯 B) 在 40-200°C, 优选地 60-180°C 的温度下反应,遵守 4 : 1-50 : 1, 优选地为 5 : 1-30 : 1 的异氰酸酯基团与异氰酸酯活性基团的当量比,以得到脲基甲酸酯多异氰酸酯。

[0118] 对于本发明目的,“异氰酸酯活性基团”不仅包括组分 A) 的羟基和通过 NCO/OH 反应作为中间产物从它们形成的氨基甲酸酯基团,而且,当使用羟基氨基甲酸酯时也包括已经存在于其中的氨基甲酸酯基团,因为在这些反应条件下这些氨基甲酸酯基团同样地进行反应进一步形成脲基甲酸酯基团。

[0119] 本发明的方法可以在没有催化的情况下进行,为热诱导的脲基甲酸酯化(allophanatization)。然而,优选使用合适的催化剂以加速脲基甲酸酯化反应。这些催化剂是典型的已知脲基甲酸酯化催化剂,实例为在 GB-A-0 994 890 中描述类型的金属羧酸盐、金属螯合物或叔胺,在 US-A-3 769 318 中描述类型的烷化剂,或强酸,例如在 EP-A-0 000 194 中描述的那些。

[0120] 合适的脲基甲酸酯化催化剂更特别地为锌化合物,如硬脂酸锌(II)、正辛酸锌(II)、2-乙基-1-己酸锌(II)、环烷酸锌(II)、或乙酰丙酮化锌(II)(zinc(II))

acetylacetonate), 锡化合物, 如正辛酸锡 (II)、2-乙基-1-己酸锡 (II)、月桂酸锡 (II)、氧化二丁锡、二丁锡化二氯、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡 (dibutyltin dimaleate) 或二醋酸二辛基锡, 锆化合物, 如 2-乙基-1-己酸锆 (IV)、新癸酸锆 (IV)、环烷酸锆 (IV) 或乙酰丙酮锆 (IV)、三(乙酰醋酸乙酯) 铝、氯化铁 (III)、辛酸钾, 锰化合物, 钴化合物或镍化合物, 以及强酸, 如三氟乙酸、硫酸、盐酸、氢溴酸、磷酸或高氯酸, 或这些催化剂的任何需要的混合物。

[0121] 虽然不太优选, 但同样合适的用于本发明方法的催化剂是除了催化脲基甲酸酯化反应以外, 还催化异氰酸酯基团的三聚反应以形成异氰脲酸酯结构的化合物。这类催化剂被描述在例如 EP-A-0 649 866 的第 4 页 7 行至第 5 页 15 行中。

[0122] 用于本发明方法的优选的催化剂是上述种类的锌化合物和 / 或锆化合物。非常特别优选使用正辛酸锌 (II)、2-乙基-1-己酸锌 (II) 和 / 或硬脂酸锌 (II)、正辛酸锆 (IV)、2-乙基-1-己酸锆 (IV) 和 / 或新癸酸锆 (IV)。

[0123] 在本发明方法中, 这些催化剂, 如果使用的话, 基于反应物 A) 和 B) 的总重量以 0.001wt% -5wt%, 优选地 0.005wt% -1wt% 的量进行使用, 并且可以在反应开始之前和在反应期间任一时间点被加入。

[0124] 本发明方法优选地无溶剂地进行。然而必要时, 也可以使用合适的溶剂, 该溶剂对起始组分的活性基团是惰性的。合适的溶剂的实例是常规的、典型的漆溶剂, 如乙酸乙酯、醋酸丁酯、乙二醇单甲基或单乙基醚乙酸酯、乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯、乙酸 3-甲氧基-正丁酯、丙酮、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环己酮、甲苯、二甲苯、氯苯、石油溶剂、具有较高取代度的芳香族化合物, 如商业化的那些, 例如以溶剂石脑油为名称的 **Solvesso®**, **Isopar®**, **Nappar®** (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Cologne, DE) 和 **Shellsol®** (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), 而且还有溶剂例如二醋酸丙二醇酯、二甘醇二甲醚、二丙甘醇二甲醚、二甘醇乙基和丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮和 N-甲基己内酰胺, 或上述溶剂的任何需要的混合物。

[0125] 在本发明方法的一个可能的实施方案中, 在需要的情况下, 在惰性气体条件下, 例如, 在氮气下, 和在需要的情况下, 在所述类型的合适溶剂存在下, 在 20-100°C 之间的温度, 将起始二异氰酸酯 B) 或不同起始二异氰酸酯的混合物进料到反应器中。随后, 将羟基-官能的起始化合物 A) 按上述量加入, 并且在需要的情况下, 通过适当的措施 (加热或冷却) 将氨基甲酸酯化 (urethanization) 的反应温度设定在 30-120°C 的温度, 优选地为 50-100°C。在氨基甲酸酯化反应之后, 即当已经达到理论上对应于异氰酸酯基团和羟基完全转化的 NCO 含量时, 例如, 可以不用加入催化剂, 而通过将反应混合物加热至 140-200°C 的温度, 开始脲基甲酸酯化。然而, 为了加速脲基甲酸酯化反应, 优选使用合适的上述种类的催化剂, 并且根据使用的催化剂的性质和数量, 在 60-140°C, 优选地 80-120°C 范围内的温度是足够的。

[0126] 在本发明方法的另一可能的实施方案中, 合适地, 在实际反应开始之前, 将使用的催化剂混合到硅烷组分 A) 中和 / 或混合到二异氰酸酯组分 B) 中。在这种情况下, 作为中间产物形成的氨基甲酸酯基团, 和如果使用羟基氨基甲酸酯 A), 已经被包含在羟基氨基甲酸酯 A) 中的氨基甲酸酯基团, 发生自发的进一步的反应得到需要的脲基甲酸酯结构。在这种单阶段反应方式 (regime) 中, 在需要的情况下, 在惰性气体下 (如在氮气下) 和在需要

的情况下,在合适的所述类型的溶剂存在下,通常在最利于脲基甲酸酯化的 60-140°C,优选 80-120°C 范围的温度,将起始二异氰酸酯 B) (如果合适的话,其包含催化剂) 进料到反应器中,并且与硅烷组分 A) 反应,在需要的情况下,组分 A) 包含催化剂。

[0127] 然而,进一步可以在氨基甲酸酯化反应期间任一时间点,将催化剂加入到反应混合物中。对于本发明方法的这个实施方案,对于在加入催化剂之前进行的纯氨基甲酸酯化反应,通常将温度设定在 30-120°C,优选 50-100°C 的范围。在加入合适的催化剂后,最后,脲基甲酸酯化反应在 60-140°C,优选 80-120°C 的温度进行。

[0128] 在本发明方法中,可以通过例如滴定测定 NCO 含量来跟踪反应进程。当已经达到目标 NCO 含量时,优选地当反应混合物的脲基甲酸酯化度(即,已经进行反应形成脲基甲酸酯基团的氨基甲酸酯基团的百分比(可从 NCO 含量计算),所述氨基甲酸酯基团从组分 A) 羟基作为中间产物形成以及包含当使用羟基氨基甲酸酯 A) 时,已经存在于其中的氨基甲酸酯基团)为至少 80%,特别优选地至少 90%,非常特别优选地在完全脲基甲酸酯化之后,停止反应。在纯热反应方式的情况下,这可以通过例如将反应混合物冷却至室温来进行。然而,在优选使用所述类型的脲基甲酸酯化催化剂的情况下,反应通常通过加入合适的催化剂毒物而停止,该催化剂毒物的实例是酰基氯,如苯甲酰氯或间苯二甲酰氯。

[0129] 随后,优选地,反应混合物在高真空(例如在低于 1.0mbar 的压力下,优选地低于 0.5mbar,更优选地低于 0.2mbar)下,在极其温和的条件下(例如在 100-200°C,优选地 120-180°C 的温度下)通过薄膜蒸馏除去挥发性组分(过量的单体二异氰酸酯,在适当的情况下,在起始化合物 A) 的制备中过量使用的环状碳酸酯或内酯)、任何使用的溶剂和任何活性催化剂(当没有使用催化剂毒物时)。

[0130] 获得的馏出物,其除了未反应的单体起始二异氰酸酯外,还包含任何过量使用的环状碳酸酯或内酯,和任何使用的溶剂,和任何活性催化剂(当没有使用催化剂毒物时),可以用于重新开始的低聚反应而不存在问题。

[0131] 在本发明方法的进一步的实施方案中,所述挥发性组分通过用合适的溶剂萃取从低聚反应产物分离出来,该溶剂对于异氰酸酯基团是惰性的,其实例是脂肪族的或脂环族的烃,如戊烷、己烷、庚烷、环戊烷或环己烷。

[0132] 与处理(work-up)的性质无关,本发明方法的产品是清澈的、浅色的多异氰酸酯,其色数(colour numbers)通常低于 200APHA,优选地低于 100APHA,更优选地低于 80APHA,平均 NCO 官能度为 2.0-5.0,优选地 2.4-4.8,更优选地 3.0-4.5,和 NCO 含量为 6.0wt% -20.5wt%,优选地 10.0wt% -18.0wt%,更优选地 12.0wt% -17.0wt%。当使用选择性脲基甲酸酯化催化剂时,产物几乎不含副产物(如,异氰脲酸酯);换句话说,在几乎每个分子中,不但有异氰酸酯官能团而且还有至少一个硅烷基团。

[0133] 本发明的脲基甲酸酯多异氰酸酯构成通过异氰酸酯加成聚合方法生产聚氨酯聚合物的重要起始材料。

[0134] 由于与现有技术的硅烷改性多异氰酸酯相比它们的低粘度,它们可以无溶剂地进行使用,但是如果需要的话,也可以用典型的溶剂进行稀释,该溶剂的实例是上面给出的在需要的情况下可以用于本发明方法中的惰性漆溶剂,进行上述稀释不会发生混浊。

[0135] 本发明的硅烷改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯是特别适合作为用于二组分聚氨酯涂料材料的固化剂,其中,作为多羟基化合物,典型的聚醚多醇、聚酯多醇、聚碳酸酯多醇和

/或聚丙烯酸酯多醇作为多异氰酸酯的共反应物存在。用于本发明方法的产品特别优选的共反应物是包含羟基的聚丙烯酸酯,即,(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物或在适当的情况下,与苯乙烯或其他可共聚的烯属不饱和单体的共聚物。

[0136] 一般而言,使用本发明硅烷-改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯配制的涂料材料,在适当的情况下,在其中可能已加入涂料领域中典型的助剂和配料(如流动控制助剂(flow control assistants)、彩色颜料、填料或消光剂),甚至在室温干燥的情况下也具有优良的涂层性能。然而,应当理解的是,它们也可以在升高的温度下在强制条件下干燥或通过最高到 260°C 的温度烘烤进行干燥。

[0137] 为了控制固化速率,当配制该涂料组合物时,可以使用合适的催化剂,该催化剂的实例是在异氰酸酯化学中的典型催化剂,如叔胺,例如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲胺、N,N-桥亚乙基哌嗪(N,N-endoethylenepiperazine)、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪或金属盐,如氯化铁(III)、氯化锌、2-乙基己酸锌、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)、2-乙基己酸铋(III)、辛酸铋(III)或羟乙酸铋。另外,还使用的是加速烷氧基硅烷基团的水解和缩合或它们与用作粘结剂的多元醇组分的羟基的反应的催化剂。除了上述的异氰酸酯催化剂,这种催化剂的实例为酸,如对-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、乙酸、三氟乙酸和磷酸二丁酯,碱,如N-取代的脒,如1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)和1,5-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯(DBU),以及金属盐或有机金属化合物,如钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、乙酰丙酮钛(IV)、乙酰丙酮铝、三氟甲磺酸铝(aluminiumtriflate)或三氟甲磺酸锡。

[0138] 应当理解的是,本发明的硅烷-改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯还可以以其中它们已经用聚氨酯化学本身已知的封端剂封端的形式,与上述的成膜粘结剂或成膜粘结剂组分结合进行使用,作为单组分PU烘烤系统。合适的封端剂的实例是丙二酸二乙酯、乙酰乙酸酯、活化的环酮,如环戊酮2-羧甲基酯(cyclopentanone 2-carboxymethyl ester)和2-羧乙基酯、丙酮肟、丁酮肟、ε-己内酰胺、3,5-二甲基吡唑、1,2,4-三唑、二甲基-1,2,4-三唑、咪唑、苄基-叔丁基胺或这些封端剂的任何需要的混合物。

[0139] 因此,本发明还提供本发明的包含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯用于制备用聚氨酯化学已知的封端剂封端的多异氰酸酯的用途,以及提供获得的封端多异氰酸酯本身。

[0140] 本发明方法的产品还可以与聚胺结合,如与从EP-B 0 403 921 已知的聚天冬氨酸衍生物结合,或与其氨基处于封闭形式的聚胺,如聚酮亚胺(polyketimines)、聚醛亚胺(polyaldimines)或oxazolanes结合。在水分影响下,这些封闭的氨基产生游离氨基,并且在oxazolanes的情况下,还产生游离羟基,其通过与硅烷-改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应被消耗,并且在这样的反应过程中实现交联。

[0141] 在制备水性二组分聚氨酯体系的情况下,本发明的硅烷-改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯还适合作为在水溶液或水分散体中存在并且具有异氰酸酯-活性基团(更特别地是醇类羟基)的粘结剂或粘结剂组分的交联剂组分。由于它们的低粘度,它们可以直接使用,即以疏水形式,或者,以其中它们已经通过已知方法(根据例如EP-B 0 540 985、EP-B 0 959087 或者EP-B 1 287 052)被亲水改性的形式进行使用。

[0142] 在适当的情况下,用本发明的硅烷-改性的脲基甲酸酯多异氰酸酯配制的涂料系统还可以与任何需要的可水解的其它硅烷化合物(作为共反应物)进行混合,该其它硅烷



化合物是,例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧丙基(3-glycidylxypropyl))甲基二乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷或苯基三乙氧基硅烷,或这些硅烷化合物的混合物。

[0143] 在所有涂料材料组合中,本发明方法的产品和共反应物具有这样的量,以致于对于每个未封端或封端的异氰酸酯基团,有 0.5-3,优选地 0.6-2.0,更优选地 0.8-1.6 个封端或未封端的异氰酸酯-活性基团。

[0144] 然而,在适当的情况下,本发明的多异氰酸酯混合物还可以以小数量与非官能的成膜粘结剂混合,目的是为了获得非常特殊的性质-例如,作为用于促进粘合的添加剂。

[0145] 任何希望的基材都是使用本发明的硅烷-改性脲基甲酸酯多异氰酸酯配制的涂料的适合基材,如金属、木材、玻璃、石头、陶瓷材料、混凝土、刚性和柔性塑料、纺织品、皮革和纸,并且在适当的情况下基材在涂覆之前可以已经提供有典型的底漆。

[0146] 因此,本发明的进一步的主题是包含本发明的具有脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的涂料组合物,以及用这些涂料组合物涂覆的基材。

[0147] 上述的所有参考文献以它们的整体形式被引入用于所有有用目的。

[0148] 虽然在这里显示和描述了某些体现本发明的特定结构,但对于本领域的技术人员将显而易见的是可以对这些部分进行各种修改和调整而不脱离基本发明构思的精神和范围,并且该精神和范围不局限于在本文中显示和描述的特定方式。

[0149] 实施例

[0150] 除非另有说明,所有的百分比都是重量百分比。

[0151] NCO 含量根据 DIN EN ISO 11909 进行确定。

[0152] 根据 DIN EN ISO 3219 使用来自 Anton Paar Germany GmbH(Ostfildern) 的 Physica MCR 51 流变仪进行所有的粘度测量。

[0153] 在来自 Hach Lange GmbH, Düsseldorf 的 LICO 400 色度计上测定 Hazen 色数。

[0154] 在起始化合物 A) 情况下给出的 OH 数从理想结构(1 : 1 加合物)的理论分子量计算。

[0155] 起始化合物 A) 的制备

[0156] 包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A1)

[0157] 在室温,在干燥氮气下,进料 221g(1.0mol) 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷到容器中。在搅拌下,在 15 分钟期间将 88g(1.0mol) 的碳酸亚乙酯加入到该初始进料中,最初由于放出的反应热使混合物升温到 34°C,随后不需进一步加热该混合物在室温下搅拌 18 小时。用 1N HCl 进行胺滴定显示 99.8% 的转化率。

[0158] 这制得了为无色液体的 [3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸 2-羟乙酯(2-hydroxyethyl[3-(triethoxysilyl)propyl]urethane)。

[0159] 粘度(23°C):69mPas

[0160] OH 数(计算值): 181mgKOH/g

[0161] 分子量(计算值): 309g/mol

[0162] 包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A2)

[0163] 通过对起始化合物 A1) 描述的方法使 179g(1.0mol) 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷和

88g(1.0mol)的碳酸亚乙酯相互反应。在18小时之后,转化率(用1N HCl的胺滴定)为99.6%。

[0164] 这制得了为无色液体的[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸2-羟乙酯。

[0165] 粘度(23°C):245mPas

[0166] OH数(计算值):210mgKOH/g

[0167] 分子量(计算值):267g/mol

[0168] 包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A3)

[0169] 通过对起始化合物A1)描述的方法使221g(1.0mol)的3-氨丙基三乙氧基硅烷和102g(1.0mol)的碳酸异丙烯酯相互反应。在18小时之后,转化率(用1N HCl的胺滴定)为99.9%。

[0170] 这制得了为无色液体的[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸2-羟丙酯和[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸2-羟基-1-甲基乙酯的混合物。

[0171] 粘度(23°C):86mPas

[0172] OH数(计算值):173mgKOH/g

[0173] 分子量(计算值):323g/mol

[0174] 包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A4)

[0175] 通过对起始化合物A1)描述的方法使179g(1.0mol)的3-氨丙基三甲氧基硅烷和102g(1.0mol)的碳酸异丙烯酯相互反应。在18小时之后,转化率(用1N HCl的胺滴定)为99.7%。

[0176] 这制得了为无色液体的[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸2-羟丙酯和[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸2-羟基-1-甲基乙酯的混合物。

[0177] 粘度(23°C):326mPas

[0178] OH数(计算值):199mgKOH/g

[0179] 分子量(计算值):281g/mol

[0180] 包含硅烷基团的羟基酰胺 A5)

[0181] 通过对起始化合物A1)描述的方法使221g(1.0mol)的3-氨丙基三乙氧基硅烷和86g(1.0mol)的 $\gamma$ -丁内酯相互反应。在18小时之后,转化率(用1N HCl的胺滴定)为99.4%。

[0182] 这制得了为无色液体的4-羟基-N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁酰胺。

[0183] 粘度(23°C):326mPas

[0184] OH数(计算值):199mgKOH/g

[0185] 分子量(计算值):281g/mol

[0186] 实施例1(发明)

[0187] 在80°C温度在干燥氮气下将1680g(10.0mol)的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与309g(1.0mol)的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯A1)混合,搅拌该混合物3小时直到NCO含量达到40.1%,相当于完全氨基甲酸酯化。随后,将反应混合物加热到95°C,并且将0.5g的2-乙基-1-己酸锌(II)加入作为脲基甲酸酯化催化剂。该反应,放热性地开始,使混合物的温度升高到110°C。在约30分钟之后,反应混合物的NCO含量为35.9%。催化剂通过添加1g的苯甲酰氯被去活,并且未反应的单体HDI在薄膜蒸发器中在130°C的温度和

0.1mbar 的压力下被分离出去。这制得了 789g 的几乎无色的、清澈的具有下列特征的脲基甲酸酯多异氰酸酯：

[0188] NCO 含量 :13.7%

[0189] 单体 HDI :0.03%

[0190] 粘度 (23°C) :1270mPas

[0191] 色数 (APHA) :21Hazen

[0192] NCO 官能度 :> 3 (计算)

[0193] 硅烷基团含量 :9.6% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0194] 实施例 2 (发明)

[0195] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 1680g(10.0mol) 的 HDI 与 267g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A2) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 41.0% 时通过加入 0.5g 的 2-乙基-1-己酸锌 (II) 开始。一旦 NCO 含量达到 36.7%,用 1g 的苯甲酰氯停止反应混合物并如实施例 1 描述的那样进行处理。这制得 690g 的几乎无色的、清澈的具有下列特征的脲基甲酸酯多异氰酸酯：

[0196] NCO 含量 :14.2%

[0197] 单体 HDI :0.06%

[0198] 粘度 (23°C) :3050mPas

[0199] 色数 (APHA) :19Hazen

[0200] NCO 官能度 :> 3 (计算)

[0201] 硅烷基团含量 :11.0% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0202] 实施例 3 (对比,和 WO 03/054049 类似)

[0203] 在 100°C 温度,在干燥氮气下,在 30 分钟期间内,使 660g(3.61eq) 的基于 HDI 的多异氰脲酸酯多异氰酸酯 (polyisocyanurate polyisocyanate) 与 340g(1.45mol) 的 N-(正丁基)-3-氨基三甲氧基硅烷混合,其中该多异氰脲酸酯多异氰酸酯具有 23.0% 的 NCO 含量和 3.2 的 NCO 官能度、0.1% 的单体 HDI 含量和在 23°C 约 1200mPas 的粘度,然后搅拌该混合物 2 小时直到 NCO 含量达到 9.1%,相当于完全反应。这制得包含硅烷基团的多异氰酸酯,其为具有高粘度的无色树脂的形式,具有以下特征：

[0204] NCO 含量 :9.1%

[0205] 单体 HDI :0.03%

[0206] 粘度 (23°C) :183,000mPas

[0207] 色数 (APHA) :37Hazen

[0208] NCO 官能度 :1.9 (计算)

[0209] 硅烷基团含量 :11.0% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0210] 实施例 4 (对比,和 WO 02/058569 类似)

[0211] 在 80°C 温度,在干燥氮气下,在 30 分钟期间内,使 500g(2.58eq) 的基于 HDI 的多异氰脲酸酯多异氰酸酯与 500g(1.42mol) 的 N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基) 天冬氨酸二乙酯 (根据 EP 0 596 360 的实施例 5 进行制备) 混合,其中该多异氰脲酸酯多异氰酸酯具有 21.7% 的 NCO 含量和 3.5 的 NCO 官能度、0.1% 的单体 HDI 含量和在 23°C 约 3000mPas 的粘度,然后搅拌该混合物 2 小时直到 NCO 含量达到 4.9%,相当于完全反应。这制得包含硅烷

基团的多异氰酸酯,其为具有高粘度的无色树脂的形式,具有以下特征:

[0212] NCO 含量:4.9%

[0213] 单体 HDI:0.03%

[0214] 粘度(23°C):127,000mPas

[0215] 色数(APHA):65Hazen

[0216] NCO 官能度:1.6(计算)

[0217] 硅烷基团含量:约 10.8%(以 SiO<sub>3</sub> 计算;摩尔重量=76g/mol)

[0218] 该对比实施例表明,本发明的包含硅烷基团的多异氰酸酯(来自实例 1 和 2),与对比实施例 3 和 4 的含有硅烷基团的多异氰酸酯相比,结合了相似的硅烷基团含量和更高的异氰酸酯含量、明显更高的 NCO 官能度和,特别地,明显更低的粘度。

[0219] 实施例 5(发明)

[0220] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 1680g(10.0mol) 的 HDI 与 323g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A3) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 39.8% 时通过加入 0.5g 的 2-乙基-1-己酸锌(II) 开始。一旦 NCO 含量达到 35.6%,用 1g 的苯甲酰氯停止该反应混合物并如实施例 1 描述的那样进行处理。这制得 740g 的几乎无色的、清澈的具有下列特征的脲基甲酸酯多异氰酸酯:

[0221] NCO 含量:13.5%

[0222] 单体 HDI:0.28%

[0223] 粘度(23°C):1680mPas

[0224] 色数(APHA):22Hazen

[0225] NCO 官能度:>3(计算)

[0226] 硅烷基团含量:10.3%(以 SiO<sub>3</sub> 计算;摩尔重量=76g/mol)

[0227] 实施例 6(发明)

[0228] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 3360g(20.0mol) 的 HDI 与 281g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A4) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 45.0% 时通过加入 0.5g 的 2-乙基-1-己酸锌(II) 开始。一旦 NCO 含量达到 42.7%,用 1g 的苯甲酰氯停止该反应混合物并如在实施例 1 中描述的那样进行处理。这制得约 705g 的几乎无色的、清澈的具有下列特征的脲基甲酸酯多异氰酸酯:

[0229] NCO 含量:14.6%

[0230] 单体 HDI:0.21%

[0231] 粘度(23°C):2630mPas

[0232] 色数(APHA):19Hazen

[0233] NCO 官能度:>3(计算)

[0234] 硅烷基团含量:10.8%(以 SiO<sub>3</sub> 计算;摩尔重量=76g/mol)

[0235] 实施例 7(发明)

[0236] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 1680g(10.0mol) 的 HDI 与 307g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基酰胺 A5) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 39.8% 时通过加入 0.5g 的 2-乙基-1-己酸锌(II) 开始。一旦 NCO 含量达到 35.6%,用 1g 的苯甲酰氯停止该反应混合物并如实施例 1 描述的那样进行处理。这制得 537g 的几乎无色的、清澈的具有下列特

征的脲基甲酸酯多异氰酸酯：

[0237] NCO 含量 :12.1%

[0238] 单体 HDI :0.08%

[0239] 粘度 (23℃) :5270mPas

[0240] 色数 (APHA) :24Hazen

[0241] NCO 官能度 :2.0(计算)

[0242] 硅烷基团含量 :14.1% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0243] 实施例 8(发明)

[0244] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 2222g(10.0mol) 的 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)与 309g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A1) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 31.5% 时通过加入 0.4g 的 2-乙基-1-己酸锡(II) 开始。一旦 NCO 含量达到 28.2%, 用 1g 的苯甲酰氯停止该反应混合物, 并且将未反应的单体 IPDI 在薄膜蒸发器中在 160℃ 的温度和 0.1mbar 的压力下分离出来。这制得了 939g 的粘性的、浅黄色的脲基甲酸酯多异氰酸酯, 其被溶解于乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯之后, 呈 70% 浓度溶液形式, 具有以下特征：

[0245] NCO 含量 :8.4%

[0246] 单体 IPDI :0.33%

[0247] 粘度 (23℃) :940mPas (70%, 在 MPA 中)

[0248] 色数 (APHA) :31Hazen

[0249] NCO 官能度 :> 3(计算)

[0250] 硅烷基团含量 :约 5.7% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0251] 实施例 9(对比, 和 EP-A 1273640 类似)

[0252] 使 500g(1.39eq) 的基于 IPDI 的多异氰脲酸酯多异氰酸酯 (在乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯 (MPA) 中的 70% 浓度的溶液), 进一步用 42.9g 的 MPA 稀释, 并且在干燥氮气下在 50℃ 温度在一小时期间, 与 100.0g(0.23mol) 的二(3-三乙氧基甲硅烷基丙基) 胺混合, 其中该多异氰脲酸酯多异氰酸酯具有 11.7% 的 NCO 含量、3.3 的 NCO 官能度、0.3% 的单体 IPDI 含量和在 23℃ 时大约 5010mPas 的粘度。随后, 搅拌该混合物 1 小时直到 NCO 含量达到 7.5%, 相当于完全反应。这制得了灰白色的包含硅烷基团的多异氰酸酯, 为在乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯中的 70% 浓度溶液的形式, 具有以下特征：

[0253] NCO 含量 :7.5%

[0254] 单体 IPDI :0.22%

[0255] 粘度 (23℃) :2170mPas (70%, 在 MPA 中)

[0256] 色数 (APHA) :26Hazen

[0257] NCO 官能度 :2.7(计算)

[0258] 硅烷基团含量 :约 5.6% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)

[0259] 上述对比显示, 本发明的包含硅烷基团的 IPDI 多异氰酸酯 (来自实例 8) 与来自对比实施例 9 的包含硅烷基团的多异氰酸酯相比, 具有相似的硅烷基团含量和更高的异氰酸酯含量、显著更高的 NCO 官能度和更低的粘度。

[0260] 实施例 10(发明)

[0261] 根据在实施例 1 中描述的方法,使 2620g(10.0mol) 的 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷与 309g(1.0mol) 的包含硅烷基团的羟基氨基甲酸酯 A1) 反应。脲基甲酸酯化反应在 NCO 含量为 37.2% 时通过加入 0.4g 的 2-乙基-1-己酸锡 (II) 开始。一旦 NCO 含量达到 24.4%,用 1g 的苯甲酰氯停止该反应混合物,并且使未反应的单体 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷在薄膜蒸发器中在 170°C 的温度和 0.1mbar 的压力下分离出来。这制得了 1043g 的粘性的、淡黄色的脲基甲酸酯多异氰酸酯,其在被溶解于乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯之后,呈 70% 浓度的溶液形式,具有以下特征:

[0262] NCO 含量 :7.2%

[0263] 单体 4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷 :0.41%

[0264] 粘度 (23°C) :1145mPas (70%, 在 MPA 中)

[0265] 色数 (APHA) :37Hazen

[0266] NCO 官能度 :> 3 (计算)

[0267] 硅烷基团含量 :约 5.1% (以 SiO<sub>3</sub> 计算 ;摩尔重量 = 76g/mol)