



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101896523 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 200880120298. 2

C08G 18/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 12

C08G 18/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/72 (2006. 01)

102007059859. 0 2007. 12. 12 DE

C08G 18/75 (2006. 01)

C09D 175/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 11

(56) 对比文件

CN 1054603 A, 1991. 09. 18, 第 3 至 4 页.

(86) PCT申请的申请数据

CN 85102119 A, 1987. 03. 11, 第 5 至 9 页.

PCT/EP2008/010561 2008. 12. 12

审查员 林荫

(87) PCT申请的公布数据

W02009/074332 DE 2009. 06. 18

(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 D·马格

M·梅克特尔 M·埃勒斯

R·赫特兰普夫

(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 李连涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

含有脂环族结构单元的多异氰酸酯混合物

(57) 摘要

本发明涉及包含脂环族结构单元和线性脂族基连接的游离异氰酸酯基团的新型多异氰酸酯混合物,它的生产方法,以及它作为生产聚氨酯塑料的起始组分,尤其作为在聚氨酯清漆和涂料中的交联组分的用途。

1. 制备包含脂环族结构单元和线性脂族基连接的游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯混合物的方法,其中使下列组分 A) 与 B) 进行反应:

A) 具有 2.0 到 5.0 的平均官能度和 8.0-27.0 重量%的线性脂族基连接的异氰酸酯基团含量的多异氰酸酯组分,所述异氰酸酯基团含量以分子量为 42 的 NCO 计算,所述多异氰酸酯具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和 / 或噁二嗪三酮结构,其中所述多异氰酸酯是通过简单线性脂族二异氰酸酯的改性制备的并且由至少两个二异氰酸酯构成,和

B) 以所使用的组分 A) 和 B) 的总量为基础计 2-80 重量%的至少一种羟基尿烷,其以脂环族二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯为基础、不含异氰酸酯基团、任选地含有脲基团、具有 260-8000g/mol 的数均分子量和具有 1.0-6.0 的平均 OH 官能度,其中羟基尿烷 B) 是通过使分子量范围为 166-318g/mol 的脂环族二异氰酸酯和 / 或从该脂环族二异氰酸酯获得的多异氰酸酯与摩尔过量的分子量范围为 32-300g/mol 的羟基官能化合物进行反应制备的。

2. 根据权利要求 1 的方法,特征在于在多异氰酸酯混合物中所含的异氰酸酯基团仅仅是线性脂族基连接的。

3. 根据权利要求 1 的方法,特征在于在 A) 中使用以六亚甲基二异氰酸酯为基础的具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和 / 或亚氨基噁二嗪二酮结构的多异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于在 B) 中使用具有 290-5000g/mol 的数均分子量的羟基尿烷。

5. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于在 B) 中使用具有 2.0-3.2 的平均 OH 官能度的羟基尿烷。

6. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于在 B) 中使用的羟基尿烷是通过使用选自异氟尔酮二异氰酸酯,1,3- 二异氰酸根 -2(4)- 甲基环己烷,4,4'- 和 / 或 2,4'- 二异氰酸根二环己基甲烷以及基于这些二异氰酸酯的多异氰酸酯中的脂环族异氰酸酯来制备的。

7. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于在 B) 中使用的羟基尿烷是通过使用选自 1,3- 和 1,4- 丁二醇,1,6- 己二醇,2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇,1,4- 环己烷二甲醇,2-(甲基氨基) 乙醇,二乙醇胺,正丙醇,异丙醇和二丁胺中的羟基官能化合物来制备的。

8. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于在所述方法中组分 B) 的用量基于组分 A) 和 B) 的总量计为 6-50 重量%,其中该百分比数字是基于固体含量计。

9. 根据权利要求 1 到 3 中任何一项的方法,特征在于设计组分 A) 和 B) 以及它们彼此间的反应,使得所得多异氰酸酯混合物中的线性脂族基连接的异氰酸酯基团含量是 4.0-26.0 重量%和平均 NCO 官能度是 1.9-8.0。

10. 可通过根据权利要求 1 到 9 中任何一项的方法获得的多异氰酸酯混合物。

11. 根据权利要求 10 的多异氰酸酯混合物,特征在于所含的异氰酸酯基团是按比例地或完全地被封闭的。

12. 根据权利要求 10 或 11 的多异氰酸酯混合物在聚氨酯塑料、涂料或粘合剂的生产中的用途。

13. 通过使用根据权利要求 10 或 11 的多异氰酸酯混合物可获得的涂料组合物。
14. 涂有通过使用根据权利要求 13 的涂料组合物可获得的涂料的基材。

含有脂环族结构单元的多异氰酸酯混合物

[0001] 本发明涉及包含脂环族结构单元并仅仅含有线性脂族基连接的游离异氰酸酯基团的新型多异氰酸酯混合物,涉及制备它们的方法以及涉及它们在聚氨酯塑料的生产中作为起始组分的用途,特别在聚氨酯涂覆材料和涂料中作为交联剂组分的用途。

[0002] 双组分聚氨酯涂覆材料(2K-PUR)由于其突出的技术性能而对于许多非常不同的应用领域显示出重要性。作为光稳定的、非泛黄的 2K-PUR 涂覆材料和涂料的交联剂组分,通常使用以线性脂族和 / 或脂环族二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯。

[0003] 在 2K-PUR 涂覆材料的大部分应用领域中,目前使用以 1,6-二异氰酸根己烷(HDI)为基础的多异氰酸酯。甚至在低温下,这些多异氰酸酯导致具有良好耐化学和机械作用的涂层,但是在很多情况下显示出不够的干燥速率和较低的极限硬度。

[0004] 在使用特殊高官能度 HDI 多异氰酸酯时(例如高官能度 HDI 三聚物)同样如此,它们常常被推荐作为快速干燥的 2K-PUR 涂覆材料的配制剂的交联剂组分(参见例如 **Tolonate[®]** XFD 90B 的产品资料, RhodiaPCS)。虽然完全有可能使用此类交联剂来提高相对于标准交联剂的干燥速率,但是无法获得涂膜的较高极限硬度。

[0005] 对于能达到的膜硬度,以脂环族二异氰酸酯如异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)为基础的多异氰酸酯交联剂具有明显的优点。尽管以线性脂族二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯尤其突出表现在低粘度并且产生高弹性的涂膜,但是无溶剂形式的脂环族多异氰酸酯是高度粘稠到固体的产物,其导致涂层制品的快速物理干燥并得到非常高硬度的涂层。

[0006] HDI 多异氰酸酯因此常常与相应的脂环族多异氰酸酯(例如以 IPDI 为基础的那些)相结合使用(参见例如 U.Meier-Westhues, Polyurethane-Lacke, Kleb-und Dichtstoffe, Vincentz Network 2007, 第 166 页)。以这种方式能够显著地促进涂膜的干燥和特别是硬度的发展。然而,为了完全的化学交联,脂环族多异氰酸酯由于它们的异氰酸酯基团的较低反应性而需要在 100℃ 或 100℃ 以上的区域中的温度。在室温或稍微强制干燥(约 60℃)时,虽然获得了快速触干的硬涂膜,但是其与仅仅使用 HDI 多异氰酸酯交联的涂层相比具有更低的耐溶剂性和耐化学品性。

[0007] 本发明的目的因此是提供新的多异氰酸酯,其适合于脂族多异氰酸酯的全部应用领域,特别是作为双组分聚氨酯涂覆材料的交联剂组分,但是它们没有现有技术的缺点。这些新多异氰酸酯交联剂应该使得能够配制出快速干燥的涂料体系,后者同时甚至在低温下固化得到硬的、耐溶剂性和耐化学品的涂层。

[0008] 这一目的现在通过如下所述的本发明来实现。

[0009] 本发明提供制备包含脂环族结构单元和线性脂族基连接的游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯混合物的方法,其中使下列的 A) 与 B) 进行反应:

[0010] A) 具有 2.0 到 5.0 的平均官能度和 8.0-27.0 重量%的线性脂族基连接的异氰酸酯基团含量(以 NCO 计算;分子量=42)的多异氰酸酯组分,

[0011] B) 以所使用的组分 A) 和 B) 的总量为基础计 2-80 重量%的至少一种羟基尿烷,其以脂环族二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯为基础、不含异氰酸酯基团、任选地含有脲基团、具有 260-8000g/mol 的数均分子量和具有 1.0-6.0 的平均 OH 官能度。

[0012] 本发明进一步提供以这种方法可获得的多异氰酸酯混合物,以及可由该方法获得的产品在聚氨酯塑料的生产中作为起始组分、特别是作为聚氨酯涂覆材料和涂料的交联剂组分的用途。

[0013] 在本发明的范围中在“线性脂族基”和“脂环族基”连接的异氰酸酯基团之间有区别,这些术语是指根据本发明所使用的二异氰酸酯和从该二异氰酸酯制备的多异氰酸酯的化学结构。“线性脂族”二异氰酸酯是指完全不含环状结构单元的那些化合物,而在“脂环族”二异氰酸酯中一定有至少一个连接于脂环族环上的异氰酸酯基团。

[0014] 用于本发明方法中的多异氰酸酯组分 A) 一般具有 2.0-5.0、优选 2.3-4.5 的(平均)NCO 官能度,8.0-27.0 重量%、优选 14.0-24.0 重量%的异氰酸酯基团含量,和低于 1 重量%、优选低于 0.5 重量%的单体二异氰酸酯含量。它们包括仅仅含有线性脂族连接的异氰酸酯基团的至少一种有机多异氰酸酯。

[0015] 组分 A) 的多异氰酸酯是通过简单线性脂族二异氰酸酯的改性制备的并且由至少两个二异氰酸酯构成的具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和 / 或噁二嗪三酮结构的任意多异氰酸酯;这一类型的多异氰酸酯例如已举例描述在 J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200, 在 DE-A 1 670 666 和 EP-A 0 798 299 中。

[0016] 制备此类多异氰酸酯的合适二异氰酸酯是通过光气化方法或通过无光气的方法例如通过尿烷热分裂可获得的任意线性脂族二异氰酸酯,即不包含脂环族结构的那些。优选的线性脂族二异氰酸酯是具有分子量范围为 140-336g/mol 的那些,如 1,4- 二异氰酸根丁烷,1,6- 二异氰酸根己烷 (HDI), 2- 甲基 -1,5- 二异氰酸根戊烷,1,5- 二异氰酸根 -2, 2- 二甲基戊烷,2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基 -1,6- 二异氰酸根己烷,1,10- 二异氰酸根癸烷,或此类二异氰酸酯的任意混合物。

[0017] 优选的是在 A) 中仅仅使用具有线性脂族基连接的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,以便使可通过本发明方法获得的多异氰酸酯混合物仅仅含有线性脂族基连接的异氰酸酯基团。

[0018] 在 A) 中使用的多异氰酸酯优选是以 HDI 为基础的具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲和 / 或亚氨基噁二嗪二酮结构的上述类型的那些。

[0019] 非常特别优选的是作为 A) 中的起始组分来使用具有异氰脲酸酯结构和 / 或亚氨基噁二嗪二酮结构的 HDI 多异氰酸酯。

[0020] 在本发明的方法中使用的组分 B) 包括至少一种羟基尿烷,其以脂环族二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯为基础,不含异氰酸酯基团,任选地含有脲基团,具有 260-8000g/mol、优选 275-6000g/mol、更优选 290-5000g/mol 的平均分子量,和具有 1.0-6.0、优选 1.5-4.0、更优选 2.0-3.2 的平均 OH 官能度。

[0021] 用于制备羟基尿烷 B) 的合适脂环族二异氰酸酯例如是具有 166-318g/mol 的分子量范围的那些,如 1,3- 和 / 或 1,4- 二异氰酸根环己烷,1,4- 二异氰酸根 -3,3,5- 三甲基环己烷,1,3- 二异氰酸根 -2(4)- 甲基环己烷,1- 异氰酸根 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根甲基环己烷 (异氟尔酮二异氰酸酯, IPDI), 1- 异氰酸根 -1- 甲基 -4(3) 异氰酸根甲基环己烷,1, 8- 二异氰酸根 - 对 - 萘烷,4,4'- 二异氰酸根 -1,1'- 双 (环己基),4,4'- 二异氰酸根 -3, 3'- 二甲基 -1,1'- 双 (环己基),4,4'- 二异氰酸根 -2,2',5,5'- 四甲基 -1,1'- 双 (环己基),4,4'- 和 / 或 2,4'- 二异氰酸根二环己基甲烷,4,4'- 二异氰酸根 -3,3'- 二甲基

二环己基甲烷,4,4'-二异氰酸根-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷,1,3-二异氰酸根金刚烷,和1,3-二甲基-5,7-二异氰酸根金刚烷,以及此类二异氰酸酯的任意混合物。

[0022] 同样合适的是可从这些脂环族二异氰酸酯获得的多异氰酸酯,特别是例如举例描述在J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200和EP-A 0 649866中的具有异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮和/或脲基甲酸酯结构的那些多异氰酸酯。

[0023] 用于制备羟基尿烷B)的优选的脂环族异氰酸酯组分是IPDI,1,3-二异氰酸根-2(4)-甲基环己烷,4,4'-和/或2,4'-二异氰酸根二环己基甲烷以及以这些二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯。

[0024] 特别优选的是使用IPDI,4,4'-和/或4,2'-二异氰酸根二环己基甲烷,以这些二异氰酸酯为基础的聚异氰脲酸酯多异氰酸酯,或此类二异氰酸酯和多异氰酸酯的任意混合物。

[0025] 为制备羟基尿烷B),使所述脂环族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯与摩尔过量的合适羟基官能化合物,优选分子量范围为32-300g/mol的那些,进行反应。

[0026] 合适羟基官能化合物的例子是低分子量多羟基脂族和脂环族醇,如1,2-乙二醇,1,2-和1,3-丙二醇,异构丁二醇,戊二醇,己二醇,庚二醇和辛二醇,1,2-和1,4-环己烷二醇,1,4-环己烷二甲醇,4,4'-(1-甲基乙叉基)双环己醇,1,2,3-丙三醇,1,1,1-三羟甲基乙烷,1,2,6-己三醇,1,1,1-三羟甲基丙烷,2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇和1,3,5-三(2-羟乙基)异氰脲酸酯,醚醇,如二甘醇,三甘醇,四甘醇和异构双丙甘醇,或酯醇,如羟基新戊酸新戊二醇酯。

[0027] 然而,合适的羟基官能化合物还有简单的氨基醇,如2-氨基乙醇,2-(甲基氨基)乙醇,二乙醇胺,N-甲基二乙醇胺,三乙醇胺,3-氨基-1-丙醇,1-氨基-2-丙醇,双(2-羟丙基)胺,双(2-羟丙基)甲基胺,2-(羟乙基)双(2-羟丙基)胺,三(2-羟丙基)胺,4-氨基-2-丁醇,2-氨基-2-甲基丙醇,2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇和2-氨基-2-羟丙基-1,3-丙二醇。

[0028] 然而,当制备羟基尿烷B)时,为了例如设定规定的OH官能度或为了实现特定的性能,若合适的话,也可以同时使用单官能的结构组分,例如简单的醇,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,月桂醇,正十四醇,正十六醇,正十八碳醇,环己醇,异构的甲基环己醇,羟基甲基环己烷,3-甲基-3-羟基甲基氧杂环丁烷,正己醇,2-乙基-1-己醇或1-甲氧基-2-丙醇和四氢糠醇,单官能的醚醇,如2-甲氧基乙醇,2-乙氧基乙醇,2-丙氧基乙醇,2-丁氧基乙醇,二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇单丁醚,3-甲氧基-1-丁醇和甘油1,3-二乙基醚,单官能的酯醇,如乙醇酸丁酯和乳酸乙酯,单官能二烷基氨基醇,如2-(二甲基氨基)乙醇,2-(二乙基氨基)乙醇,2-(二丁基氨基)乙醇,3-二甲基氨基-1-丙醇,1-二甲基氨基-2-丙醇,1-二乙基氨基-2-丙醇和2-(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇,单官能的硫醇,如丁硫醇和月桂基硫醇,或一元胺如甲胺,乙胺,正丙胺,异丙胺,异构的丁胺、戊胺、己胺和辛胺,正十二烷胺,正十四胺,正十六胺,正十八胺,环己基胺,异构的甲基环己基胺,氨基甲基环己烷,2-甲氧基乙基胺,3-甲氧基丙基胺,二甲基胺,二乙基胺,二丙基胺,二异丙基胺,二丁基胺,二异丁基胺,双(2-乙基己基)胺,N-甲基-和N-乙基-环己基胺或二环己基胺。

[0029] 在羟基尿烷B)的制备中,还有可能使用任意混合物形式的上述羟基-、巯基-和/

或氨基-官能化合物。

[0030] 用作所述脂环族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的优选反应参与物是具有 62-150g/mol 的分子量的所述类型的简单二醇或氨基醇,若合适的话与所述类型的一元醇或一元胺相结合。

[0031] 非常特别优选的是使用 1,3-和 1,4-丁二醇,1,6-己二醇,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,1,4-环己烷二甲醇,2-(甲基氨基)乙醇,二乙醇胺,正丙醇,异丙醇和/或二丁胺。

[0032] 在羟基尿烷 B) 的制备中,所述起始组分彼此按一定的用量比例进行反应,该比例使得所得产物具有上述特性,即 260-8000g/mol,优选 275-6000g/mol,更优选 290-5000g/mol 的平均分子量,和 1.0-6.0,优选 1.5-4.0,更优选 2.0-3.2 的平均 OH 官能度。

[0033] 取决于在它们的制备中所使用的原料的性质和用量,该羟基尿烷 B) 一般为粘稠到固态的物质。在本发明方法的范围中,它们原则上能够以无溶剂的形式使用,但是优选是它们以采用合适溶剂溶解的形式使用。

[0034] 用于这一目的合适溶剂的例子是从漆化学中已知的、对异氰酸酯基团惰性的常规漆溶剂,如乙酸乙酯,乙酸丁酯,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,高度取代的芳族烃,例如以名称溶剂石脑油、**Solvesso®**、**Isopar®**、**Nappar®** (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, **Köln**, DE) 和 **Shellsol®** (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE) 销售的类型,以及溶剂如丙二醇双乙酸酯,二甘醇二甲醚,二丙二醇二甲醚,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,或此类溶剂的任意混合物。

[0035] 本发明方法的实施一般是使得多异氰酸酯组分 A) 作为初始投料,优选在惰性气体中在 20-150℃、优选 30-120℃ 的温度下被引入,随后在搅拌下,将羟基尿烷组分 B) (若合适的话在所述类型的溶剂中以溶液的形式存在) 以 2-80 重量%、优选 4-60 重量%、更优选 6-50 重量%的量添加,按照无溶剂的形式计算,以组分 A) 和 B) 的总量为基础。

[0036] 羟基尿烷 B) 的制备和得到本发明的工艺产物的反应可以在没有催化的情况下进行,但是为了加速反应,也可以同时使用从聚氨酯化学中已知的常规尿烷化催化剂,例如叔胺如三乙胺,吡啶,甲基吡啶,苄基二甲胺, N, N- 桥亚乙基哌嗪, 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, 辛酸锌, 2- 乙基己酸锌, 乙酰丙酮酸锌, 辛酸锡 (II), 乙基己酸锡 (II), 棕榈酸锡 (II), 二月桂酸二丁基锡 (IV), 2- 乙基 -1- 己酸锆 (IV), 新癸酸锆 (IV), 环烷酸锆 (IV), 乙酰丙酮酸锆 (IV), 三 (乙酰乙酸乙酯) 铝, 2- 乙基己酸铋 (III), 辛酸铋 (III), 新癸酸铋 (III) 和乙醇酸铋。

[0037] 若合适的话,这些催化剂是以 0.001-2.0 重量%,优选 0.01-0.2 重量%的量使用,基于所使用的起始组分 A) 和 B) 的总量计。

[0038] 在本发明的方法中反应进程可以例如通过 NCO 含量的滴定法测定来监测。在完全尿烷化之后,本发明的工艺产物呈现为几乎无色的透明物质,必要时可使用上述漆溶剂将其调节到所需粘度。

[0039] 含有脂环族结构单元的本发明的新多异氰酸酯混合物一般具有,以无溶剂的形式为基础计, 4.0-26.0 重量%、优选 6.0-23.0 重量%、更优选 8.0-22.0 重量%的线性脂族基

连接的异氰酸酯基团含量,以及 1.9-8.0、优选 2.0-6.0、更优选 2.5-4.5 的平均 NCO 官能度。

[0040] 含有脂环族结构单元和优选仅仅带有线性脂族基连接的异氰酸酯基团的本发明多异氰酸酯混合物构成了用于由加聚方法生产聚氨酯塑料的有价值的起始原料。

[0041] 它们特别适合作为双组分聚氨酯涂覆材料的固化剂,其中作为多异氰酸酯混合物的反应参与物存在的多羟基化合物是常规的聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇和/或聚丙烯酸酯多元醇。本发明的工艺产物的特别优选的反应参与物是含有羟基的聚丙烯酸酯类,即(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合物和共聚物,若合适的话(甲基)丙烯酸烷基酯与苯乙烯或其它可共聚的烯属不饱和单体的共聚物。

[0042] 一般而言,用根据本发明的多异氰酸酯混合物配制的涂料组合物,若合适的话在涂料领域中典型使用的助剂和添加剂如流动助剂、着色颜料、填料或消光剂可以引入在其中,在室温干燥之后即已具有良好的涂层性能。

[0043] 与例如单纯使用线性脂族多异氰酸酯如高官能度 HDI 三聚物生产的涂膜相比,利用本发明制备的多异氰酸酯混合物交联的涂层的特征在于显著更快的干燥和更高的极限硬度。相对于根据现有技术的由 HDI 三聚物和 IPDI 三聚物组成的多异氰酸酯混合物作为交联剂组分的同样的快速干燥型涂膜,本发明获得的涂层另外显示出显著改进的耐溶剂性和耐化学品性。含有脂环族结构单元的本发明的多异氰酸酯混合物因此兼顾了脂环族多异氰酸酯交联剂的快速干燥和高极限硬度与线性脂族多异氰酸酯的快速化学固化和由其导致的良好耐受性能。

[0044] 然而,它们当然也可以通过在升高的温度的强制条件下或通过在最高达 260°C 的温度下烘烤来干燥。

[0045] 为了控制固化速率,当配制涂料组合物时有可能同时使用合适的催化剂,例如在聚氨酯化学中常规使用的上述尿烷化催化剂。

[0046] 当然,含有脂环族结构单元的本发明的多异氰酸酯混合物也能够以用聚氨酯化学中本身已知的封闭剂封闭的形式,与上述涂料粘结剂或涂料粘结剂组分相结合用作单组分聚氨酯烘烤体系。合适封闭剂的例子包括丙二酸二乙酯,乙酰乙酸乙酯,活化环酮,如环戊酮-2-羧酸甲酯和环戊酮-2-羧酸乙酯,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-叔丁基胺或这件封闭剂的任意混合物。

[0047] 本发明因此还提供了本发明的多异氰酸酯混合物用于生产用聚氨酯化学领域中已知的封闭剂封闭的多异氰酸酯的用途,以及所得封闭的多异氰酸酯本身。

[0048] 本发明的工艺产物也能够与多胺,如从 EP-B 0 403 921 中已知的聚天门冬氨酸衍生物相结合,或与其氨基以封闭形式存在的那种类型的多胺类如聚酮亚胺、聚醛亚胺或噁唑烷相结合。在水分的影响下,这些封闭的氨基形成游离的氨基以及在噁唑烷的情况下,形成游离羟基,这些通过与本发明的多异氰酸酯混合物的异氰酸酯基团的交联反应被反应掉。

[0049] 在水性双组分聚氨酯体系的制备中,本发明的多异氰酸酯混合物也适合作为溶于或分散于水中并且含有对异氰酸酯基团有反应活性的基团、特别是醇羟基的粘结剂或粘结剂组分的交联剂组分。在这里,它们或者原样使用,即以疏水形式,或者以它们通过已知方法例如根据 EP-B0 540 985, EP-B 0 959 087 或 EP-B 1 287 052 进行亲水改性的形式使

用。

[0050] 在全部涂料结合物中,本发明的工艺产物和反应参与物的存在量使得对于每一任选封闭的异氰酸酯基团有 0.5-3,优选 0.6-2.0,更优选 0.8-1.6 个任选封闭的对异氰酸酯有反应活性的基团。

[0051] 然而,若合适的话,本发明的多异氰酸酯混合物也可以较少的量被掺混到非官能化涂料粘结剂中以获得非常特定的性能:例如作为促进粘合的添加剂。

[0052] 适合于借助含有脂环族结构单元的本发明多异氰酸酯混合物所配制的涂料的基材是任意基材,如金属,木材,玻璃,石头,陶瓷材料,混凝土,硬质和柔性塑料,纺织品,皮革和纸,它们在涂覆之前若合适的话也可提供常规的底漆层。

[0053] 因此由本发明进一步提供的是包括本发明的多异氰酸酯混合物的涂料组合物,以及用这些涂料组合物涂覆的基材。

实施例

[0054] 全部百分数是以重量计 - 有任何相反的指示除外。

[0055] 根据 DIN EN ISO 11909 测定 NCO 含量。

[0056] 全部的粘度测量是根据 DIN EN ISO 3219, 用从 Anton Paar Germany GmbH(Ostfildern) 公司获得的 Physica MCR 51 流变仪在 23°C 下进行。

[0057] 起始多异氰酸酯 A1)

[0058] 通过 EP-A 0 330 966 的方法制备的含有异氰脲酸酯基团的 HDI 多异氰酸酯。

[0059] 固体含量: 100%

[0060] NCO 含量: 21.6%

[0061] 单体 HDI: 0.1%

[0062] 平均 NCO 官能度: 3.4

[0063] 粘度: 2500mPas (23°C)

[0064] 起始多异氰酸酯 A2)

[0065] 通过 EP-A 0 330 966 的方法制备的含有异氰脲酸酯基团的 HDI 多异氰酸酯。

[0066] 固体含量: 100%

[0067] NCO 含量: 23.0%

[0068] 单体 HDI: 0.1%

[0069] 平均 NCO 官能度: 3.1

[0070] 粘度: 1200mPas (23°C)

[0071] 起始多异氰酸酯 A3)

[0072] 通过 EP-A 0 798 299 的方法制备的含有亚氨基噁二嗪二酮基团的 HDI 多异氰酸酯。

[0073] 固体含量: 100%

[0074] NCO 含量: 23.5%

[0075] 单体 HDI: 0.3%

[0076] 平均 NCO 官能度: 3.1

[0077] 粘度: 700mPas (23°C)

[0078] 起始多异氰酸酯 A4)

[0079] 通过 EP-A 1 422 223 的方法制备的含有脲二酮基团的 HDI 多异氰酸酯。

[0080] 固体含量： 100%

[0081] NCO 含量： 22.9%

[0082] 单体 HDI： 0.1%

[0083] 平均 NCO 官能度： 2.2

[0084] 粘度： 100mPas (23°C)

[0085] 起始多异氰酸酯 A5)

[0086] 通过 EP-A 0 003 765 的方法制备的含有异氰脲酸酯基团的 IPDI 多异氰酸酯。

[0087] 固体含量： 在乙酸丁酯中 70%

[0088] NCO 含量： 11.8%

[0089] 单体 IPDI： 0.3%

[0090] 平均 NCO 官能度： 3.2

[0091] 粘度： 600mPas (23°C)

[0092] 起始多异氰酸酯 A6)

[0093] 通过 EP-A 0 330 966 的方法制备的含有异氰脲酸酯基团的 HDI 多异氰酸酯。

[0094] 固体含量： 在乙酸丁酯中 90%

[0095] NCO 含量： 17.8%

[0096] 单体 HDI： 0.1%

[0097] 平均 NCO 官能度： 4.1

[0098] 粘度： 1800mPas (23°C)

[0099] 羟基尿烷 B1)

[0100] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中添加由 135g (3.0 当量) 的 1, 3- 丁二醇和 60g (1.0 当量) 的 1- 丙醇组成的醇混合物, 一起还添加已溶于 622g 乙酸丁酯中的 0.05g 的 DBTL, 然后该初始投料被加热至 80°C。在 1 小时内, 在这一温度下, 1068g (3.0 当量) 的起始多异氰酸酯 A5) 被计量加入。随后混合物被加热至 110°C 并且在相同的温度下搅拌, 直到反应完成为止 (在 IR 谱的 2270cm^{-1} 处 NCO 谱带消失)。得到具有以下特性 (基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0101] 固体含量: 50%

[0102] OH 含量: 0.90%

[0103] 当量重量: 1885g/ 当量 OH

[0104] 平均 OH 官能度: 2.3

[0105] 羟基尿烷 B2)

[0106] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程, 1077g (3.0 当量) 的起始多异氰酸酯 A5) 与由 219g (3.0 当量) 的 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇, 60g (1.0 当量) 的 2- 丙醇, 0.08g 的 DBTL 和 710g 的乙酸丁酯组成的混合物进行反应。得到具有以下特性 (基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0107] 固体含量: 50%

[0108] OH 含量: 0.82%

[0109] 当量重量： 2069g/ 当量 OH

[0110] 平均 OH 官能度 :2.3

[0111] 羟基尿烷 B3)

[0112] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程,111g(1.0 当量) 的 IPDI 与 109.5g 的 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇在 220.5g 的乙酸丁酯中进行反应。得到具有以下特性(基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0113] 固体含量: 50%

[0114] OH 含量: 1.93%

[0115] 当量重量: 879g/ 当量 OH

[0116] 平均 OH 官能度 :2.0

[0117] 羟基尿烷 B4)

[0118] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程,在 962g 的乙酸丁酯中的 524g(4.0 当量) 的 4,4'- 二异氰酸根二环己基甲烷与 438g(6.0 当量) 的 2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇在作为催化剂的 0.044g 的 DBTL 存在下进行反应。得到具有以下特性(基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0119] 固体含量: 50%

[0120] OH 含量: 1.77%

[0121] 当量重量: 959g/ 当量 OH

[0122] 平均 OH 官能度: 2.0

[0123] 羟基尿烷 B5)

[0124] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程,1068g(3.0 当量) 的起始多异氰酸酯 A5) 与由 216g(3.0 当量) 的环己烷二甲醇,60g(1.0 当量) 的 1- 丙醇,0.06g 的 DBTL 和 703g 的乙酸丁酯组成的混合物进行反应。得到具有以下特性(基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0125] 固体含量: 50%

[0126] OH 含量: 0.83%

[0127] 当量重量: 2045g/ 当量 OH

[0128] 平均 OH 官能度 :2.3

[0129] 羟基尿烷 B6)

[0130] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程,1068g(3.0 当量) 的起始多异氰酸酯 A5) 与由 112.5g(1.5mol) 的 2-(甲基氨基) 乙醇,129g(1.0mol) 的二丁基胺和 668g 的乙酸丁酯组成的混合物进行反应。得到具有以下特性(基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0131] 固体含量: 50%

[0132] OH 含量: 0.86%

[0133] 当量重量: 1973g/ 当量 OH

[0134] 平均 OH 官能度 :2.3

[0135] 羟基尿烷 B7)

[0136] 通过使用对于羟基尿烷 B1) 所述的过程,350g(1.0 当量) 的起始多异氰酸酯 A5)

与由 146g (2.0 当量) 的 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, 0.03g 的 DBTL 和 156g 的乙酸丁酯组成的混合物进行反应。得到具有以下特性 (基于溶液计) 的无色透明的羟基尿烷溶液:

[0137] 固体含量: 60%

[0138] OH 含量: 2.61%

[0139] 当量重量: 650g/ 当量 OH

[0140] 平均 OH 官能度: 3.2

[0141] 实施例 1 (根据本发明)

[0142] 在 80°C 下在装有内部温度计和回流冷凝器的搅拌容器中添加 2925g 的多异氰酸酯 A1) 与 715g 的乙酸丁酯。经过 2 小时的时间, 1885g 的羟基尿烷 B1) - 相应于 15 : 1 的 NCO/OH 当量比 - 被计量加入, 混合物在相同的温度下搅拌另外 2 小时。其后, 反应混合物被加热至 110°C 和搅拌另外 3 小时。冷却到室温, 得到具有下列特性的本发明多异氰酸酯混合物的几乎无色的透明溶液:

[0143] 固体含量: 70%

[0144] NCO 含量: 10.3%

[0145] 粘度: 800mPas

[0146] 平均 NCO 官能度: 3.6

[0147] 实施例 2 到 9 (根据本发明)

[0148] 根据在实施例 1 中所述的过程, 通过使用不同的多异氰酸酯组分 A) 和羟基尿烷 B) 来制备含有脂环族结构单元的多异氰酸酯混合物。下表显示了组成 (在各情况下按重量份) 和本发明产物的特性。

[0149]

实施例	2	3	4	5	6	7	8	9
起始多异氰酸酯 A1)	2925	-	-	-	2925	2925	1463	1463
起始多异氰酸酯 A2)	-	2739	-	-	-	-	-	-
起始多异氰酸酯 A3)	-	-	2681	-	-	-	-	-
起始多异氰酸酯 A4)	-	-	-	734	-	-	-	-
羟基尿烷 B1)	-	-	-	-	-	-	-	-
羟基尿烷 B2)	2069	2069	2069	-	-	-	-	-
羟基尿烷 B3)	-	-	-	-	-	-	879	-
羟基尿烷 B4)	-	-	-	-	-	-	-	959
羟基尿烷 B5)	-	-	-	-	2045	-	-	-
羟基尿烷 B6)	-	-	-	-	-	1973	-	-

羟基尿烷 B7)	-	-	-	650	-	-	-	-
乙酸丁酯	662	223	204	21	669	690	376	353
NCO/OH 当量比：	15	15	15	4	15	15	7.5	7.5
固体含量 [%]：	70	75	75	80	70	70	70	70
NCO 含量 [%]：	10.4	11.7	11.9	9.0	10.4	10.5	10.0	9.8
粘度 [mPas]：	500	1600	1100	8000	1000	500	600	900
平均 NCO 官能度：	3.6	3.3	3.3	2.7	3.6	3.6	3.8	3.8

[0150] 实施例 10(用途,根据本发明和对比)

[0151] 100 重量份的由羟基官能化聚丙烯酸酯(具有 3.4%的 OH 含量和基本上由 38.9% 甲基丙烯酸羟乙酯、23.3% 丙烯酸异冰片基酯、18.6% 苯乙烯、9.4% 甲基丙烯酸甲酯、8.4% 丙烯酸乙酯和 1.4% 丙烯酸组成)在乙酸丁酯中形成的 72% 强度溶液与 0.5 重量份的商购脱气剂(**Tego®** Airex 945, Tego 公司)和 3.8 重量份的由 DBTL 在二甲苯中形成的 1% 强度溶液(作为催化剂)进行混合,随后,固体含量通过添加 20.7 重量份的由等份的乙酸丁酯、二甲苯和乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯组成的溶剂混合物被调节至 58%。在这一批料中添加 80.0 重量份的来自实施例 1 的本发明含溶剂的多异氰酸酯混合物(相应于 1:1 的 NCO/OH 当量比),然后混合物通过强烈搅拌(2000 转/分)被均化。随后,通过添加 52.0 重量份的由乙酸丁酯,二甲苯和乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯组成的上述溶剂混合物将固含量调节至 50%。

[0152] 为了比较的目的,通过使用 47.2 重量份的多异氰酸酯 A6)(=对比 10b)或通过使用 45.0 重量份的由 70%的多异氰酸酯 A1)和 30%的多异氰酸酯 A5)组成的多异氰酸酯混合物(=对比 10c),在各情况下相应于 1:1 的 NCO/OH 当量比,采用相同的过程在各情况下从 100 重量份的上述羟基官能化聚丙烯酸酯、0.5 重量份的**Tego®** Airex 945 和 3.8 重量份的上述 DBTL 溶液制备透明涂覆材料。通过添加总共 83.2 重量份(10b)或 77.6 重量份的由相等比例的乙酸丁酯、二甲苯和乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯组成的上述溶剂混合物将固含量同样地调节至 50%。

[0153] 该涂覆材料以 100 μm 的湿膜厚度(大约 50 μm 干燥厚度)被施涂到玻璃板上,然后在 15 分钟的蒸发之后,在室温下和在强制条件(30 分钟/60 $^{\circ}\text{C}$)下干燥。在全部情况下,获得高度光泽的、透明的涂膜。下表示出了涂覆材料批次和所获得的涂料的涂层性能的比较。

[0154]

各实施例的多异氰酸酯	实施例 10a (本发明)	实施例 10b (对比)	实施例 10c (对比)
流动时间 ^{a)} 起始值 [s]	17	19	18
在 1 小时之后 [s]	20	29	20
在 2 小时之后 [s]	29	38	30
在 4 小时之后 [s]	45	79	45
在室温下的干燥时间 [min]	55	120	70
在 10'/60°C 之后干燥 T3 ^{b)} [s]	30	80	60
在 20'/60°C 之后的干燥 T4 ^{b)} [s]	10	30	10
摆锤冲击硬度 ^{c)} [s]	171	101	144
耐石油性 ^{d)}			
室温干燥 1 天	2	1	3
2 天	1	0	1
3 天	0	0	1
7 天	0	0	1
20 min/60°C 1 天	1	1	3
2 天	0	0	1
3 天	0	0	1
7 天	0	0	1

[0155] ^{a)} 根据 DIN EN ISO 2431 在 20°C 下用 4mm ISO 流杯测量

[0156] ^{b)} 干燥度 (DIN 53150)

[0157] ^{c)} **König** 摆锤冲击硬度 (DIN 53157), 在 30' /60°C 干燥、然后在室温下干燥 7 天的涂膜。

[0158] ^{d)} 5min, 评价: 0-5 (0 = 无变化的涂膜; 5 = 完全破裂)

[0159] 对比表明, 利用根据本发明制备的多异氰酸酯混合物配制的涂料批料 (实施例 10a) 显示出更长的贮存期 (参见流动时间), 但是有显著更快速的干燥速度和更高的极限硬度, 与使用高官能度 HDI 三聚物 A6) 制备的涂覆材料 (对比实施例 10b) 相比。与用 HDI 三聚物和 IPDI 三聚物的多异氰酸酯混合物交联的同样快速干燥的涂膜 (对比实施例 10c) 相比, 根据本发明所获得的涂料更具体地说特征在于强烈改进的耐化学品性 (参见耐石油性)。

[0160] 实施例 11 到 13 (用途)

[0161] 根据在实施例 10 中所述的过程, 从其中所述的聚丙烯酸酯多元醇开始并且通过使用本发明的不同多异氰酸酯混合物并保持 1 : 1 的 NCO/OH 当量比来制备透明涂覆材料, 然后这些透明涂覆材料被施涂于玻璃板上, 然后固化。下表显示了所生产的涂料配制剂的

组成（在各情况下按重量份）以及所获得的涂料的涂层性能。

[0162]

实施例	11	12	13
实施例 2 的多异氰酸酯	80.8	-	-
实施例 4 的多异氰酸酯	-	70.6	-
实施例 6 的多异氰酸酯	-	-	80.8
实施例 10 的聚丙烯酸酯多元醇	100.0	100.0	100.0
Tego [®] Airex 945	0.5	0.5	0.5
DBTL 溶液(在二甲苯中 1% 强度)	3.8	3.8	3.8
乙酸丁酯, 二甲苯, MPA (1:1:1)	73.0	76.0	73.0
固含量[%]:	50	50	50
流动时间 ^{a)}			
起始值	[s]	17	19
在 1 h 之后	[s]	20	23
在 2 h 之后	[s]	22	25
在 4 h 之后	[s]	35	31
在室温下干燥时间	[min]	60	70
在 10°/60°C 之后的干燥 T3 ^{b)}	[s]	40	25
在 20°/60°C 之后的干燥 T4 ^{b)}	[s]	0	15
摆锤冲击硬度 ^{c)}	[s]	145	136
耐石油性 ^{d)}			
室温干燥	1 天	2	2
	2 天	0	0
	3 天	0	0
	7 天	0	0
20 min/60°C	1 天	2	2
	2 天	0	0
	3 天	0	0
	7 天	0	0

[0163] ^{a)} 根据 DIN EN ISO 2431 在 20°C 下用 4mm ISO 流杯测量

[0164] ^{b)} 干燥度 (DIN 53150)

[0165] ^{c)} **König** 摆锤冲击硬度 (DIN 53157), 在 30°/60°C 干燥、然后在室温下干燥 7 天的涂膜。

[0166] ^{d)} 5min, 评价 :0-5 (0 = 无变化的涂膜 ;5 = 完全破裂)