



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118946552 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380029545.2

(22) 申请日 2023.03.27

(30) 优先权数据

2022-058721 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012145 2023.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190307 JA 2023.10.05

(71) 申请人 东曹株式会社

地址 日本

(72) 发明人 和田侑也 中岛雄次

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C07D 251/34 (2006.01)

C07D 229/00 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

丁烷二异氰酸酯衍生物、丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法、多异氰酸酯组合物、聚氨酯树脂形成性组合物、涂料组合物及涂膜

(57) 摘要

一种丁烷二异氰酸酯衍生物,其具有异氰脲酸酯基和脲二酮基,前述异氰脲酸酯基相对于前述脲二酮基的摩尔比为20/80~80/20,所述丁烷二异氰酸酯衍生物的基于凝胶渗透色谱的重均分子量为790g/mol以下。

1. 一种丁烷二异氰酸酯衍生物,其具有异氰脲酸酯基和脲二酮基,所述异氰脲酸酯基相对于所述脲二酮基的摩尔比为20/80~80/20,所述丁烷二异氰酸酯衍生物的基于凝胶渗透色谱的重均分子量为790g/mol以下。
2. 根据权利要求1所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其包含丁烷二异氰酸酯三聚体和丁烷二异氰酸酯二聚体,以所述丁烷二异氰酸酯衍生物的总质量作为基准,所述丁烷二异氰酸酯三聚体和所述丁烷二异氰酸酯二聚体的总含量为45~95质量%。
3. 根据权利要求1所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其中,所述异氰脲酸酯基相对于所述脲二酮基的摩尔比为50/50以上。
4. 根据权利要求1所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其中,所述异氰脲酸酯基相对于所述脲二酮基的摩尔比为60/40以下。
5. 一种权利要求1~4中任一项所述的丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法,其包括:
第一加热工序,将含有丁烷二异氰酸酯的反应物加热到80℃以上;和
第二加热工序,将经过了第一加热工序的所述反应物在异氰脲酸酯化催化剂的存在下以80~180℃进行加热。
6. 根据权利要求5所述的丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法,其中,所述异氰脲酸酯化催化剂包含含氨基甲硅烷基的化合物。
7. 一种多异氰酸酯组合物,其包含权利要求1~4中任一项所述的丁烷二异氰酸酯衍生物。
8. 根据权利要求7所述的多异氰酸酯组合物,其25℃下的粘度为2500mPa·s以下。
9. 一种聚氨酯树脂形成性组合物,其包含权利要求8所述的多异氰酸酯组合物和多元醇。
10. 一种涂料组合物,其包含权利要求8所述的多异氰酸酯组合物和具有2个以上异氰酸酯反应性基团的化合物。
11. 一种涂膜,其包含权利要求10所述的涂料组合物的固化物。

丁烷二异氰酸酯衍生物、丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法、多异氰酸酯组合物、聚氨酯树脂形成性组合物、涂料组合物及涂膜

技术领域

[0001] 本公开涉及丁烷二异氰酸酯衍生物、丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法、多异氰酸酯组合物、聚氨酯树脂形成性组合物、涂料组合物及涂膜。

背景技术

[0002] 从降低环境负荷的观点出发,关于追求低粘度/速干性的多异氰酸酯组合物的开发正在盛行。通过使多异氰酸酯组合物低粘度化,能够削减涂料组合物中使用的有机溶剂的使用量。通过多异氰酸酯组合物的干燥性优异,能够削减固化反应所需的热能。

[0003] 在此,专利文献1公开了一种覆盖组合物,其中,粘合剂以规定比例包含(a)含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯和(b)多元醇成分,所述含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯由1,4-二异氰酸根合丁烷(BDI)制成,并且具有20~30重量%的异氰酸酯含量和小于2重量%的单体BDI含量。根据专利文献1,该含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯能够在缓和的固化条件下急速干燥而形成涂层。

[0004] 另外,专利文献2公开了一种多异氰酸酯组合物,其含有包含脂肪族二异氰酸酯单元和脂环族二异氰酸酯单元的共聚多异氰酸酯、和/或包含脂肪族二异氰酸酯单元的脂肪族多异氰酸酯和包含脂环族二异氰酸酯单元的脂环族多异氰酸酯,前述多异氰酸酯组合物中的前述脂肪族二异氰酸酯单元/前述脂环族二异氰酸酯单元的摩尔比率为规定比例,前述多异氰酸酯组合物含有具有规定含量的异氰脲酸酯基的多异氰酸酯,具有规定的粘度。根据专利文献2,该多异氰酸酯组合物的粘度低且速干性优异。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平9-132751号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-127368号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,专利文献1中记载的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯存在粘度高、稀释溶剂的使用量增加这种问题。另外,专利文献2中记载的多异氰酸酯组合物没有对所得涂膜的硬度进行研究,低粘度化和高硬度化的兼顾不充分。

[0011] 在此,特别是近年来,市场对降低环境负荷的要求变得极高,但是如上所述,难以实现低粘度且速干性优异、有助于制作高硬度的涂膜的多异氰酸酯组合物。

[0012] 因此,本公开的一个方案面向提供粘度低、速干性优异、并且有助于制作高硬度的涂膜的多异氰酸酯组合物。本公开的另一一些方案面向提供有助于该多异氰酸酯组合物的制作的丁烷二异氰酸酯衍生物和该丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法。本公开的进而另一些

方案面向提供使用了该多异氰酸酯组合物的聚氨酯树脂形成性组合物、涂料组合物及涂膜。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本公开在几个方案中提供下述[1] ~ [11]。

[0015] [1]

[0016] 一种丁烷二异氰酸酯衍生物,其具有异氰脲酸酯基和脲二酮基,

[0017] 前述异氰脲酸酯基相对于前述脲二酮基的摩尔比为20/80 ~ 80/20,

[0018] 所述丁烷二异氰酸酯衍生物的基于凝胶渗透色谱的重均分子量为790g/mol以下。

[0019] [2]

[0020] 根据[1]所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其包含丁烷二异氰酸酯三聚体和丁烷二异氰酸酯二聚体,

[0021] 以前述丁烷二异氰酸酯衍生物的总质量作为基准,前述丁烷二异氰酸酯三聚体和前述丁烷二异氰酸酯二聚体的总含量为45 ~ 95质量%。

[0022] [3]

[0023] 根据[1]或[2]所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其中,前述异氰脲酸酯基相对于前述脲二酮基的摩尔比为50/50以上。

[0024] [4]

[0025] 根据[1] ~ [3]中任一项所述的丁烷二异氰酸酯衍生物,其中,前述异氰脲酸酯基相对于前述脲二酮基的摩尔比为60/40以下。

[0026] [5]

[0027] 一种[1] ~ [4]中任一项所述的丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法,其包括:

[0028] 第一加热工序,将含有丁烷二异氰酸酯的反应物加热到80℃以上;和

[0029] 第二加热工序,将经过了第一加热工序的前述反应物在异氰脲酸酯化催化剂的存在下以80 ~ 180℃进行加热。

[0030] [6]

[0031] 根据[5]所述的丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法,其中,前述异氰脲酸酯化催化剂包含含氨基甲硅烷基的化合物。

[0032] [7]

[0033] 一种多异氰酸酯组合物,其包含[1] ~ [4]中任一项所述的丁烷二异氰酸酯衍生物。

[0034] [8]

[0035] 根据[7]所述的多异氰酸酯组合物,其25℃下的粘度为2500mPa · s以下。

[0036] [9]

[0037] 一种聚氨酯树脂形成性组合物,其包含[7]或[8]所述的多异氰酸酯组合物和多元醇。

[0038] [10]

[0039] 一种涂料组合物,其包含[8]所述的多异氰酸酯组合物和具有2个以上异氰酸酯反应性基团的化合物。

[0040] [11]

[0041] 一种涂膜,其包含[10]所述的涂料组合物的固化物。

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本公开的一个方案,能够提供粘度低、速干性优异、并且有助于制作高硬度的涂膜的多异氰酸酯组合物。根据本公开的另一些方案,能够提供有助于该多异氰酸酯组合物的制作的丁烷二异氰酸酯衍生物和该丁烷二异氰酸酯衍生物的制造方法。根据本公开的进而另一些方案,能够提供使用了该多异氰酸酯组合物的聚氨酯树脂形成性组合物、涂料组合物和涂膜。

具体实施方式

[0044] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示包含“~”前后记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,某个阶段的数值范围的上限值或下限值也可以置换为其他阶段的数值范围的上限值或下限值。另外,在本说明书中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以置换为实施例所示的值。另外,单独记载的上限值和下限值可以任意组合。

[0045] 以下,对本公开的各方式的优选的实施方式进行说明。但是,本公开的各方式不受下述实施方式的任何限定。

[0046] <丁烷二异氰酸酯衍生物和多异氰酸酯组合物>

[0047] 本公开的一个方式的丁烷二异氰酸酯衍生物具有异氰脲酸酯基和脲二酮基,异氰脲酸酯基相对于脲二酮基的摩尔比(异氰脲酸酯基的总摩尔数/脲二酮基的总摩尔数)为20/80~80/20,基于凝胶渗透色谱的重均分子量为790g/mol以下。在以下的说明中,有时将丁烷二异氰酸酯简称为“BDI”,有时将异氰脲酸酯基相对于脲二酮基的摩尔比简称为“摩尔比(I/U)”。

[0048] 根据上述BDI衍生物,能够制备粘度低且速干性优异、有助于制作高硬度的涂膜的多异氰酸酯组合物。需要说明的是,多异氰酸酯组合物为低粘度例如可以通过利用流变仪测定的25℃下的粘度确认。另外,多异氰酸酯组合物的速干性优异例如可以通过由使用该多异氰酸酯组合物制备的涂料组合物形成的涂膜的固化开始温度确认。另外,使用多异氰酸酯组合物得到的涂膜具有高硬度例如可以通过涂膜的23℃下的马氏硬度确认。

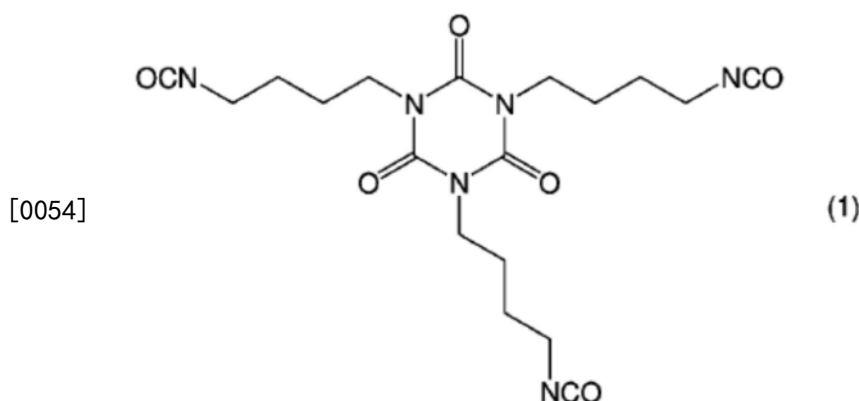
[0049] 本公开的另一个方式的多异氰酸酯组合物包含具有异氰脲酸酯基和脲二酮基、且摩尔比(I/U)为20/80~80/20的BDI衍生物。该BDI衍生物的基于凝胶渗透色谱的重均分子量优选为790g/mol以下。即,BDI衍生物优选为上述的BDI衍生物。

[0050] 上述多异氰酸酯组合物存在粘度低且速干性优异的倾向。进而,根据上述多异氰酸酯组合物,容易得到高硬度的涂膜。

[0051] BDI衍生物是由BDI单体衍生的多种化合物的混合物。BDI衍生物例如包含BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体。BDI的异氰脲酸酯体为由BDI单体衍生的化合物中具有异氰脲酸酯基(通过3分子BDI单体进行环化聚合而形成的基团)的化合物。BDI的脲二酮体是由BDI单体衍生的化合物中具有脲二酮基(通过2分子BDI单体进行环化聚合而形成的基团)的化合物。BDI衍生物可以包含由BDI单体衍生的化合物中、具有异氰脲酸酯基且具有脲二酮基的化合物(为异氰脲酸酯体且也为脲二酮体的化合物)。这样的化合物相当于BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体这两者。

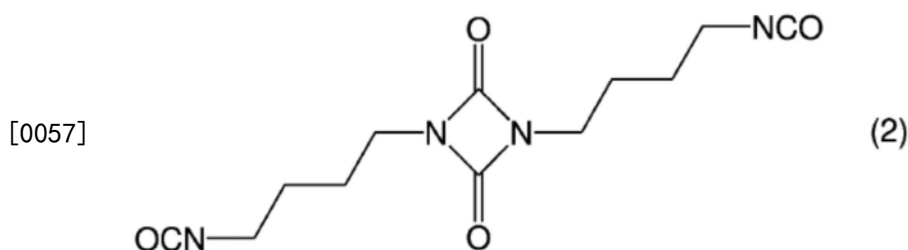
[0052] 作为BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体的原料的BDI单体,可列举出例如1,2-丁烷二异氰酸酯、1,3-丁烷二异氰酸酯、1,4-丁烷二异氰酸酯、2,3-丁烷二异氰酸酯、以及它们的混合物等。从与伯碳键合的异氰酸酯基的反应性高的方面出发,BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体的原料优选包含1,4-丁烷二异氰酸酯。1,4-丁烷二异氰酸酯在BDI的异氰脲酸酯体的原料中所占的比例和1,4-丁烷二异氰酸酯在BDI的脲二酮体的原料中所占的比例均可以为90质量%以上,也可以为95质量%以上或100质量%。以下,以使用1,4-丁烷二异氰酸酯作为BDI单体的方式为例进行说明,但是只要没有特别提及,则对其没有任何限定。

[0053] BDI的异氰脲酸酯体优选包含BDI的异氰脲酸酯三聚体。BDI的异氰脲酸酯三聚体例如为下述式(1)所示的化合物。



[0055] BDI的异氰脲酸酯体可以包含通过BDI的异氰脲酸酯三聚体中的异氰酸酯基(以下,有时简称为“NCO基”)进一步与其他BDI单体(或由其他BDI单体衍生的化合物)中的NCO基反应、多聚化而成的四聚体以上的多聚体。BDI的异氰脲酸酯体更优选包含BDI的异氰脲酸酯三聚体和上述四聚体以上的多聚体,进一步优选包含BDI的异氰脲酸酯三聚体、BDI的异氰脲酸酯五聚体(BDI的异氰脲酸酯三聚体中的1个NCO基与其他BDI单体2分子进行环化聚合而成的化合物)和BDI的异氰脲酸酯七聚体(BDI的异氰脲酸酯三聚体中的2个NCO基分别与其他BDI单体2分子进行环化聚合而成的化合物)。如上所述,BDI的异氰脲酸酯体可以包含具有脲二酮基的化合物(例如,BDI的异氰脲酸酯三聚体中的NCO基的1个或2个分别与其他BDI单体1分子进行环化聚合而成的化合物)作为上述四聚体以上的多聚体。

[0056] BDI的脲二酮体优选包含BDI的脲二酮二聚体。BDI的脲二酮二聚体例如为下述式(2)所示的化合物。



[0058] BDI的脲二酮体也可以包含通过BDI的脲二酮二聚体中的NCO基进一步与其他BDI单体(或由其他BDI单体衍生的化合物)中的NCO基反应、多聚化而成的三聚体以上的多聚体。BDI的脲二酮体更优选包含BDI的脲二酮二聚体和上述三聚体以上的多聚体,进一步优选包含BDI的脲二酮二聚体、BDI的脲二酮三聚体(BDI的脲二酮二聚体中的1个NCO基与其他

BDI单体1分子进行环化聚合而成的化合物)和BDI的脲二酮四聚体(BDI的脲二酮二聚体中的2个NCO基分别与其他BDI单体1分子进行环化聚合而成的化合物)。如上所述,BDI的脲二酮体可以包含具有异氰脲酸酯基的化合物(例如,BDI的脲二酮二聚体中的NCO基的1个或2个分别与其他BDI单体2分子进行环化聚合而成的化合物)作为上述三聚体以上的多聚体。

[0059] BDI衍生物具有摩尔比(I/U)。摩尔比(I/U)是BDI衍生物中的异氰脲酸酯基相对于脲二酮基的摩尔比,可以改称为BDI的异氰脲酸酯体所具有的异氰脲酸酯基相对于BDI的脲二酮体所具有的脲二酮基的摩尔比。BDI衍生物的摩尔比(I/U)为20/80~80/20,可以为25/75以上、30/70以上或50/50以上,也可以为75/25以下、70/30以下或60/40以下。摩尔比(I/U)为50/50以上时,存在得到更高硬度的涂膜的倾向,摩尔比(I/U)为60/40以下时,存在能够进一步降低粘度的倾向。摩尔比(I/U)例如可以通过使用核磁共振装置(NMR)的¹H-NMR法测定。更具体而言,可以根据后述的实施例进行测定。

[0060] BDI衍生物和多异氰酸酯组合物优选包含BDI三聚体(例如BDI的异氰脲酸酯三聚体和BDI的脲二酮三聚体)和BDI二聚体(例如BDI的脲二酮二聚体)。该情况下,存在多异氰酸酯组合物的粘度变得更低、作业性更优异的倾向。

[0061] 从促进多异氰酸酯组合物的低粘度化的观点出发,BDI三聚体和BDI二聚体的总含量优选为45质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为55质量%以上。从提高树脂的交联密度的观点出发,BDI三聚体和BDI二聚体的总含量优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。从这些观点出发,BDI三聚体和BDI二聚体的总含量例如可以为45~95质量%。BDI三聚体和BDI二聚体的总含量也可以为60质量%以上、65质量%以上、75质量%以上或80质量%以上,也可以为80质量%以下、75质量%以下、70质量%以下或65质量%以下。

[0062] 从促进涂膜的高硬度化的观点出发,BDI三聚体的含量可以为20质量%以上,也可以为30质量%以上、35质量%以上或40质量%以上。从促进多异氰酸酯组合物的低粘度化的观点出发,BDI三聚体的含量可以为90质量%以下,也可以为65质量%以下、55质量%以下或45质量%以下。从这些观点出发,BDI三聚体的含量例如可以为20~90质量%,也可以为20~65质量%。

[0063] 从促进多异氰酸酯组合物的低粘度化的观点出发,BDI二聚体的含量可以为10质量%以上,也可以为15质量%以上、20质量%以上或35质量%以上。从促进涂膜的高硬度化的观点出发,BDI二聚体的含量可以为80质量%以下,也可以为65质量%以下、50质量%以下或40质量%以下。从这些观点出发,BDI二聚体的含量例如可以为10~80质量%,也可以为10~65质量%。

[0064] 上述的BDI三聚体和BDI二聚体的总含量、以及BDI三聚体和BDI二聚体各自的含量是以BDI衍生物的总质量或多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准的含量,是由BDI衍生物或多异氰酸酯组合物的基于凝胶渗透色谱(GPC)的差示折射率峰算出的值。更具体而言,这些量可以按照后述的实施例进行测定。

[0065] BDI衍生物和多异氰酸酯组合物除了BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体以外,可以还包含由BDI单体衍生的化合物(例如BDI的缩二脲体等),该化合物(以下也称为“其他BDI衍生物”)的含有率优选为20摩尔%以下,更优选为1摩尔%以下(实质上不含上述化合物)。上述含有率是以BDI衍生物中的异氰脲酸酯基、脲二酮基和其他BDI衍生物(例如BDI

的缩二脲体等)的摩尔数的总和为基准的含有率。

[0066] 从聚氨酯树脂的交联中使用的NCO基变多的观点出发,以多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准,BDI衍生物的NCO含量可以为10质量%以上,也可以为20质量%以上或25质量%以上。从为了抑制臭气而降低BDI单体等低分子量成分含量的观点出发,以多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准,BDI衍生物的NCO含量可以为36质量%以下,也可以为33质量%以下或30质量%以下。从这些观点出发,BDI衍生物的NCO含量例如以多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准,可以为10~36质量%。

[0067] 为了延长适用期、使涂料组合物单组分化,可以使用公知的封端剂将BDI衍生物封端化。即,BDI的异氰脲酸酯体中的NCO基的一部分或全部可以被封端剂封端化,BDI的脲二酮体中的NCO基的一部分或全部可以被封端剂封端化。被封端化的多异氰酸酯在常温时为非活性,但是通过加热,封端剂分解,异氰酸酯基再次活化,从而与活泼氢基反应。封端剂是分子内具有1个活泼氢的化合物,例如可以使用醇系、烷基酚系、酚系、活性亚甲基、硫醇系、酰胺系、酰亚胺系、咪唑系、脲系、脞系、胺系、酰亚胺系、吡唑系等公知的封端剂。需要说明的是,BDI衍生物被封端化时,后述的重均分子量和粘度在封端剂分解后测定。

[0068] BDI衍生物的基于凝胶渗透色谱(GPC)的重均分子量为790g/mol以下,优选为750g/mol以下,更优选为710g/mol以下。通过使BDI衍生物的重均分子量为上述范围,能够得到与主剂的相容性良好、进而低粘度的多异氰酸酯组合物。上述重均分子量也可以为690g/mol以下、650g/mol以下、600g/mol以下或550g/mol以下。从促进涂膜的高硬度化的观点考虑,上述重均分子量可以为400g/mol以上,也可以为450g/mol以上、500g/mol以上、550g/mol以上或600g/mol以上。从同样的观点出发,多异氰酸酯组合物的基于凝胶渗透色谱的重均分子量也可以为上述范围。上述重均分子量更具体而言可以按照后述的实施例进行测定。

[0069] 多异氰酸酯组合物可以包含BDI衍生物以外的其他成分,也可以仅包含BDI衍生物。作为其他成分,可列举出例如1,1-己烷二异氰酸酯(以下有时简称为“HDI”)及其衍生物等。

[0070] 多异氰酸酯组合物可以包含除了BDI衍生物以外的异氰酸酯化合物(例如BDI单体、HDI单体、HDI衍生物等多异氰酸酯)作为其他成分,多异氰酸酯组合物中的BDI单体的含量优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下(实质上不含有BDI单体)。另外,多异氰酸酯组合物中的BDI衍生物以外的异氰酸酯化合物的含量优选为50质量%以下,更优选为1质量%以下(实质上不包含BDI衍生物以外的异氰酸酯化合物)。上述含量为以多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准的含量。

[0071] 多异氰酸酯组合物可以包含后述的有机溶剂作为其它成分,多异氰酸酯组合物中的有机溶剂的含量优选为50质量%以下,更优选为20质量%以下(实质上不含有有机溶剂)。上述含量为以多异氰酸酯组合物中的固体成分的总质量为基准的含量。

[0072] 多异氰酸酯组合物的25℃下的粘度优选为3000mPa·s以下,更优选为2500mPa·s以下,进一步优选为2000mPa·s以下,进一步更优选为1000mPa·s以下,特别优选为500mPa·s以下。上述粘度为2500mPa·s以下时,多异氰酸酯组合物即使不被大量的溶剂稀释也具有良好的作业性,能够进一步提高涂料组合物的固体成分浓度。多异氰酸酯组合物的25℃下的粘度例如可以为50mPa·s以上,也可以为100mPa·s以上,也可以为150mPa·s

以上。粘度为50mPa·s以上时,存在得到的涂膜具有更高的硬度的倾向。从容易得到上述粘度的多异氰酸酯组合物的方面考虑,BDI衍生物的25℃下的粘度的优选范围与上述范围相同。

[0073] 以上说明的BDI衍生物和多异氰酸酯组合物适合用作涂料组合物的固化剂成分。即,本公开的另一实施方式为包含上述BDI衍生物的涂料用固化剂,本公开的进而另一实施方式为包含上述多异氰酸酯组合物的涂料用固化剂。需要说明的是,作为对于这些涂料用固化剂的主剂,可以使用后述的异氰酸酯反应性化合物(多元醇等)。

[0074] <BDI衍生物的制造方法>

[0075] 本公开的另一个方式是上述实施方式的BDI衍生物的制造方法。BDI衍生物的制造方法包括通过进行形成异氰脲酸酯基的异氰脲酸酯化反应和形成脲二酮基的脲二酮化反应而得到BDI的多聚体(BDI的异氰脲酸酯体和BDI的脲二酮体)的多聚化工序。

[0076] 异氰脲酸酯化反应例如可以在通常已知的异氰脲酸酯化催化剂的存在下进行。作为异氰脲酸酯化催化剂,可列举出例如季鏽盐、羧酸金属盐、含氨基甲硅烷基的化合物等。异氰脲酸酯化催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0077] 作为异氰脲酸酯化催化剂,从抑制高分子量体的生成的观点出发,优选使用氨基硅烷、甲硅烷基脲等含氨基甲硅烷基的化合物,更优选使用六甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷等二硅氮烷,进一步优选使用六甲基二硅氮烷。

[0078] 异氰脲酸酯化催化剂的使用量相对于BDI的投入量100质量份优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~3质量份。异氰脲酸酯化催化剂的使用量越多,摩尔比(I/U)越容易变大。

[0079] 异氰脲酸酯化反应的反应温度优选为80~180℃,更优选为100~160℃。异氰脲酸酯化反应的反应温度为80℃以上时,能够缩短反应时间,因此能够进一步抑制多异氰酸酯组合物的着色。另外,异氰脲酸酯化反应的反应温度为80~180℃时,容易将摩尔比(I/U)调整为20/80~80/20。

[0080] 异氰脲酸酯化反应可以通过在达到目标的异氰酸酯基含量和分子量时添加反应终止剂而停止。在将异氰脲酸酯化反应的反应温度设为80~180℃的情况下,异氰脲酸酯化反应的反应时间例如为1~5小时。

[0081] 反应终止剂是具有使催化剂失活的作用的化合物。作为反应终止剂,例如可以使用水、具有羟基的化合物等。反应终止剂优选为醇类。反应终止剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。需要说明的是,反应终止剂优选在达到目标的异氰酸酯基含量和分子量后迅速添加。

[0082] 反应终止剂的添加量根据反应终止剂的种类、所使用的异氰脲酸酯化催化剂的种类等不同,相对于异氰脲酸酯化催化剂1当量,优选为0.1~3.5当量,特别优选为0.8~2.5当量。反应终止剂的用量相对于异氰脲酸酯化催化剂1当量为0.1当量以上时,得到的多异氰酸酯组合物的贮藏稳定性变得更良好。反应终止剂的使用量相对于异氰脲酸酯化催化剂1当量为3.5当量以下时,能够抑制反应终止剂与BDI的反应产物的生成,因此能够更高度地抑制异氰酸酯基含量的降低。

[0083] 脲二酮化反应例如可以在通常已知的脲二酮化催化剂的存在下进行。作为脲二酮化催化剂,可列举出例如三烷基膦、三苄基膦等叔膦、三氟化硼、三氯化锌等路易斯酸等。

[0084] 在使用脲二酮化催化剂的情况下,在摩尔比(I/U)达到所希望的比率的时刻,可以通过添加磷酸、对甲苯磺酸甲酯等来停止脲二酮化反应。

[0085] 脲二酮化反应也可以不使用前述那样的脲二酮化催化剂,而通过反应物(例如BDI单体)的加热来进行。从抑制副产物的生成的观点出发,优选不使用脲二酮化反应催化剂而仅通过加热来进行脲二酮化反应。加热温度优选为80℃以上,更优选为100~170℃,进一步优选为110~160℃。加热温度为80~170℃时,容易抑制副产物的生成并且将摩尔比(I/U)调整为20/80~80/20。

[0086] 异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应可以在氮气、氩气等非活性气体气氛下实施。具体而言,可以将BDI导入到反应容器,向该容器内导入氮气、氩气等非活性气体,由此使反应气氛成为非活性气体气氛后,利用上述方法进行异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应。

[0087] 异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应可以在不存在有机溶剂的条件下进行,也可以在存在有机溶剂的条件下进行。在有机溶剂的存在下进行反应时,优选使用不会对反应造成影响、具有反应温度以上的沸点的有机溶剂。作为有机溶剂,可列举出例如辛烷等脂肪族烃类、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃类、甲基异丁基酮、环己酮等酮类、乙酸丁酯、乙酸异丁酯等酯类、乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯等二醇醚酯类、二噁烷等醚类、二碘甲烷、单氯苯等卤代烃类、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺等极性非质子溶剂等。有机溶剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0088] 异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应可以分别依次地进行,也可以同时进行。在同时进行异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应的情况下,反应开始和反应停止的时机可以同时也可以不同。例如,可以在开始对BDI的脲二酮化反应而进行BDI的脲二酮化后,对包含BDI的脲二酮体的反应物进行脲二酮化反应和异氰脲酸酯反应。在多聚化工序中,优选同时进行异氰脲酸酯化反应和脲二酮化反应。多聚化工序中,更优选在利用热的脲二酮化反应后(反应开始后)进行异氰脲酸酯化反应和停止反应。如果在异氰脲酸酯化反应的停止反应后进行利用热的脲二酮化反应,则促进在停止反应时副生成的催化剂分解物与异氰酸酯的副反应,有时发生增稠、异氰酸酯基含量的降低等,因此异氰脲酸酯化反应的停止反应后优选不进行脲二酮化反应。

[0089] 更具体而言,多聚化工序优选为包括以下工序的工序:第一加热工序,将包含BDI(BDI单体)的反应物加热到80℃以上;和第二加热工序,将经过了第一加热工序的前述反应物在异氰脲酸酯化催化剂的存在下以80~180℃进行加热。在该方法中,至少在第一加热工序中进行BDI的脲二酮化反应,在第二加热工序中进行包含BDI的脲二酮体的反应物(例如,未反应的BDI单体与BDI的脲二酮体的混合物)的异氰脲酸酯化反应。第一加热工序的加热条件与上述脲二酮化反应的加热温度的优选范围相同,第二加热工序的加热条件与上述异氰脲酸酯化反应的反应温度的优选范围相同。需要说明的是,在第二加热工序中,可以与异氰脲酸酯化反应同时进行脲二酮化反应。

[0090] 从增加脲二酮体的量的观点出发,第一加热工序可以是加热至80℃以上后,将反应物保持在80℃以上的温度的工序。保持温度与脲二酮化反应的加热温度的优选范围相同。保持时间优选为1~6小时,更优选为2~5小时。

[0091] 反应结束后,可以从包含反应产物的反应溶液去除未反应的BDI单体(游离的

BDI)。即, BDI衍生物的制造方法可以在多聚化工序后还包括去除游离的BDI的BDI去除工序。为了去除游离的BDI, 例如使用在10~100Pa的高真空下、90~130℃下的利用薄膜蒸馏的去除法; 利用有机溶剂的提取法等。上述去除优选以反应溶液中存在的游离的BDI的残留含有率为5质量%以下的方式进行。游离的BDI的残留含有率为5质量%以下时, 能够进一步抑制臭气的产生, 并且能够进一步抑制贮藏稳定性降低。需要说明的是, 在上述反应中使用有机溶剂的情况下, 该有机溶剂可以与上述游离的BDI的去除同时去除。

[0092] BDI衍生物的制造方法可以在多聚化工序后或BDI去除工序后还包括利用上述封端剂将BDI衍生物封端化的工序。

[0093] 通过上述方法得到的BDI衍生物(或包含BDI衍生物的反应溶液)可以直接或与上述其他成分混合后作为多异氰酸酯组合物使用。通过将这样得到的多异氰酸酯组合物与多元醇配混, 可以得到本公开的一个方式的聚氨酯树脂形成性组合物。

[0094] <聚氨酯树脂形成性组合物>

[0095] 本公开的一个方式的聚氨酯树脂形成性组合物包含上述实施方式的多异氰酸酯组合物和多元醇。该组合物具有聚氨酯树脂形成性, 通过该组合物中的多异氰酸酯(例如BDI衍生物)和多元醇反应, 作为多异氰酸酯与多元醇的反应产物形成聚氨酯树脂。

[0096] 多元醇是具有2个以上作为活泼氢基的羟基作为与异氰酸酯基的反应基团的化合物。作为多元醇, 没有特别限定, 优选使用聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烃多元醇、丙烯酸多元醇、有机硅多元醇、蓖麻油系多元醇、氟系多元醇、2种以上多元醇的酯交换物、与多异氰酸酯进行了氨基甲酸酯化反应的羟基末端预聚物等。多元醇可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0097] (聚酯多元醇)

[0098] 作为聚酯多元醇, 可列举出例如由二羧酸或它们的酸酐等的1种以上与分子量500以下的低分子多元醇类的1种以上的缩聚反应得到的聚酯多元醇。作为二羧酸, 可列举出例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、琥珀酸、酒石酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,4-环己基二羧酸、 α -氢化粘康酸、 β -氢化粘康酸、 α -丁基- α -乙基戊二酸、 α, β -二乙基琥珀酸、马来酸、富马酸等。作为分子量500以下的低分子多元醇类, 可列举出例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羟甲基庚烷、二甘醇、一缩二丙二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、二聚醇、双酚A、双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷加成物、双(β -羟基乙基)苯、苯二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。另外, 也可以使用由 ϵ -己内酯、烷基取代 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷基取代 δ -戊内酯等环状酯(所谓的内酯)单体的开环聚合得到的内酯系聚酯多元醇等。进而, 也可以使用将低分子多元醇的一部分替换为六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、单乙醇胺等低分子多胺或低分子氨基醇而得到的聚酯-酰胺多元醇。

[0099] (聚醚多元醇)

[0100] 作为聚醚多元醇, 可列举出例如将低分子多元醇类、低分子多胺类等具有2个以上、优选2~3个活泼氢基的化合物作为引发剂, 使环氧烷类加成聚合而得到的聚醚多元醇。作为低分子多元醇类, 可例示出与作为上述分子量500以下的低分子多元醇类例示的化合物相同的物质。作为低分子多胺类, 可列举出例如乙二胺、丙二胺、甲苯二胺、间苯二胺、二

苯基甲烷二胺、苯二甲胺等。作为环氧烷类,可列举出例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等。另外,也可以使用通过将甲基缩水甘油醚等烷基缩水甘油醚类、苯基缩水甘油醚等芳基缩水甘油醚类、四氢呋喃等环状醚单体开环聚合而得到的聚醚多元醇等。

[0101] (聚碳酸酯多元醇)

[0102] 作为聚碳酸酯多元醇,可列举出例如由1种以上低分子多元醇与碳酸二芳基酯类的脱醇反应或脱酚反应得到的聚碳酸酯多元醇。作为低分子多元醇,可例示出与作为上述分子量500以下的低分子多元醇类例示的化合物相同的物质。作为碳酸二芳基酯类,可列举出例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯类、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸亚烷基酯类、碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二蒽酯、碳酸二菲酯、碳酸二茚满酯、碳酸四氢萘酯等。另外,作为聚碳酸酯多元醇,也可以使用通过聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇和低分子多元醇的酯交换反应而得到的多元醇。

[0103] (聚烯烃多元醇)

[0104] 作为聚烯烃多元醇,可列举出例如具有2个以上羟基的聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化聚异戊二烯等。

[0105] (丙烯酸多元醇)

[0106] 作为丙烯酸多元醇,可列举出使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯(以下称为(甲基)丙烯酸酯)、丙烯酸羟基化合物和/或甲基丙烯酸羟基化合物(以下称为(甲基)丙烯酸羟基化合物)和聚合引发剂,使用紫外线或电子束等光能或热能等,使该(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸羟基化合物聚合或共聚而得到的物质。

[0107] [(甲基)丙烯酸酯]

[0108] 作为(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如碳数1~20的烷基酯。作为这样的(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸与脂环族醇的酯;(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸芳基酯等。(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0109] [(甲基)丙烯酸羟基化合物]

[0110] (甲基)丙烯酸羟基化合物在分子内具有至少1个能够成为与多异氰酸酯的反应点的羟基。作为(甲基)丙烯酸羟基化合物,可列举出例如丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸3-羟基-2,2-二甲基丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯等丙烯酸羟基化合物等。另外,也可以使用甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸3-羟基-2,2-二甲基丙酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯等甲基丙烯酸羟基化合物。(甲基)丙烯酸羟基化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0111] (有机硅多元醇)

[0112] 作为有机硅多元醇,可列举出例如将 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等聚合而成的含乙烯基的有机硅化合物、以及分子中具有至少1个末端羟基的 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、 α, ω -二羟基聚二苯基硅氧烷等聚硅氧烷。

[0113] (蓖麻油系多元醇)

[0114] 作为蓖麻油系多元醇,可列举出例如通过蓖麻油脂肪酸与多元醇的反应而得到的线状或支链状聚酯多元醇。另外,也可以使用脱水蓖麻油、一部分脱水的部分脱水蓖麻油、加成有氢的氢化蓖麻油。

[0115] (氟系多元醇)

[0116] 作为氟系多元醇,可列举出例如通过作为必需成分的含氟单体与具有羟基的单体的共聚反应而得到的线状或支链状的多元醇。在此,含氟单体优选为氟烯烃。作为含氟单体,可列举出例如四氟乙烯、三氟氯乙烯、三氯氟乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、三氟甲基三氟乙烯等。另外,作为具有羟基的单体,可列举出例如羟基乙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、环己二醇单乙烯基醚等羟基烷基乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚等羟基烷基烯丙基醚、羟基烷基巴豆酸乙烯酯等含羟基羧酸乙烯酯、含羟基烯丙基酯等。

[0117] 多元醇的1分子中的活泼氢基数(平均官能团数)优选为1.9~6.0。如果活泼氢基数为上述范围,则存在得到的涂膜表现出更优异的硬度的倾向。

[0118] 多元醇的数均分子量优选处于750~50000的范围内。多元醇的数均分子量为上述下限值以上时,存在密合性进一步改善的倾向。多元醇的数均分子量为上限值以下时,存在对低极性有机溶剂的溶解性进一步改善、密合性进一步改善的倾向。

[0119] 聚氨酯树脂形成性组合中,多异氰酸酯组合与多元醇的含量比没有特别限定,优选多异氰酸酯组合中的异氰酸酯基与多元醇中的羟基的摩尔比R(异氰酸酯基/羟基)为0.5~2.5。摩尔比R为上述下限值以上时,羟基不会变得过量,因此存在密合性进一步改善的倾向,另外,交联密度的降低得到抑制,耐久性和涂膜的机械强度容易变得更良好。摩尔比R为上述上限值以下时,异氰酸酯基不会变得过量,与空气中的水分的反应得到抑制,因此涂膜的膨胀进一步降低,存在与此相伴的密合性的降低进一步得到抑制的倾向。

[0120] 聚氨酯树脂形成性组合物可以是构成成分全部包含于单组分中的单组分型的组合物,也可以是构成成分分开存在于多种组分中的多组分型的组合物。多组分型的组合物例如可以具备包含多元醇的第一组分(主剂)和包含多异氰酸酯组合物的第二组分(固化剂)。

[0121] 聚氨酯树脂形成性组合物可以含有稀释溶剂。聚氨酯树脂形成性组合物为多组分型时,稀释溶剂可以包含于上述的第一组分和第二组分中的一者中,也可以包含于两者中。稀释溶剂例如为有机溶剂。作为稀释溶剂,可列举出例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯类、丁醇、异丙醇等醇类、甲苯、二甲苯、环己烷、矿油精、石脑油等烃类等。稀释溶剂可以根据目的和用途适当选择使用。稀释溶剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0122] 聚氨酯树脂形成性组合物可以含有氨基甲酸酯化催化剂。作为氨基甲酸酯化催化剂,考虑适用期、固化条件和作业条件等,可以适当使用公知的氨基甲酸酯化催化剂。作为具体的氨基甲酸酯化催化剂,可列举出例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡等有机金属化合物、三亚乙基二胺、三乙胺等有机胺或其盐等。氨基甲酸酯化催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0123] 在聚氨酯树脂形成性组合物中,可以根据需要适当配混例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等抗氧化剂、紫外线吸收剂、颜料、染料、溶剂、阻燃剂、水解抑制剂、润滑剂、增塑剂、填充材料、抗静电剂、分散剂、催化剂、贮藏稳定剂、表面活性剂、流平剂等添加剂。聚氨酯树

脂形成性组合物为多组分型的情况下,这些添加剂可以包含于上述第一组分和第二组分中的一者中,也可以包含于两者中。

[0124] 聚氨酯树脂形成性组合物可以适合用作涂料组合物。

[0125] <涂料组合物及涂膜>

[0126] 本公开的一个方式的涂料组合物包含上述实施方式的多异氰酸酯组合物和具有2个以上异氰酸酯反应性基团的化合物(以下称为异氰酸酯反应性化合物)。另外,本公开的一个方式的涂膜包含上述涂料组合物的固化物。

[0127] 异氰酸酯反应性化合物可以为多元醇。即,涂料组合物可以包含上述实施方式的聚氨酯树脂形成性组合物。异氰酸酯反应性化合物只要具有2个以上异氰酸酯反应性基团(例如活泼氢基)即可,可以为多胺、氨基醇等。

[0128] 由于涂料组合物包含上述实施方式的多异氰酸酯组合物,因此涂膜具有高硬度。涂膜在23℃下的马氏硬度优选为100N/mm²以上,更优选为104N/mm²以上,进一步优选为110N/mm²以上。马氏硬度可以依据JIS Z2255进行测定。

[0129] 涂膜可以通过将上述涂料组合物利用喷雾、刷子、浸渍、涂布机等公知的方法涂布在被粘接体的表面上并使其固化而形成。

[0130] 作为被粘接体,没有特别限定,可以使用利用不锈钢、磷酸处理钢、锌钢、铁、铜、铝、黄铜、玻璃、石板、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚苯乙烯树脂、AS树脂、ABS树脂、聚碳酸酯-ABS树脂、6-尼龙树脂、6,6-尼龙树脂、MXD6尼龙树脂、聚氯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚缩醛树脂、氯化聚烯烃树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯硫醚树脂、NBR树脂、氯丁二烯树脂、SBR树脂、SEBS树脂等原材料成形的被粘接体、实施了电晕放电处理或其他表面处理的聚乙烯、聚丙烯等烯烃树脂、或在前述被粘接体表面形成有能够成为中间形成的涂膜层的被粘接体等。

[0131] 作为涂料组合物的固化条件,没有特别限定,优选固化温度为-5~150℃、湿度为10~95%RH、熟化时间为0.5~336小时。

[0132] 形成于被粘接体表层的涂膜的膜厚由于重涂性及耐久性优异,因此在被粘接体形成至少10微米的膜厚即可。膜厚为10微米以上时,耐久性改善,能够进一步抑制因冲击而产生涂膜的破裂等。

[0133] 实施例

[0134] 以下,使用实施例和比较例更详细地说明本公开的内容,但是本公开并不限定于以下的实施例。

[0135] <实施例1>

[0136] (多异氰酸酯组合物的制备)

[0137] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI(丁烷二异氰酸酯,NC0含量:60.0质量%)800g,将其加热到100℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷9.6g,升温到140℃并搅拌2.6小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇6.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到179g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-1。将得到的多异氰酸酯组合物P-1的特性示于表1。需要说明的是,本实施例中,多异

氰酸酯组合物的特性通过以下的方法测定。

[0138] (摩尔比 (I/U) 的测定)

[0139] 通过使用日本电子株式会社制ECX400M (商品名) 的¹H-NMR法求出将BDI衍生物所具有的异氰脲酸酯基和脲二酮基的总计设为100摩尔%的该异氰脲酸酯基和该脲二酮基各自的含有率(单位:摩尔%),由这些含有率求出异氰脲酸酯基相对于脲二酮基的摩尔比(摩尔比 (I/U))。

[0140] 具体而言,首先,使多异氰酸酯组合物溶解于包含0.2质量%四甲基硅烷的氘代氯仿中,制备测定试样。试样浓度为0.02g/1mL质量%。化学位移基准将四甲基硅烷的氢原子的信号设为0ppm。利用¹H-NMR对测定试样进行测定,求出异氰脲酸酯环和脲二酮环的与氮原子邻接的亚甲基的氢原子的信号面积,利用下述式,算出异氰脲酸酯基和脲二酮基的含有率。

[0141] 异氰脲酸酯基的含有率(单位:摩尔%) = (3.9ppm附近的信号面积/6) / (3.9ppm附近的信号面积/6 + 3.3ppm附近的信号面积/4) × 100

[0142] 脲二酮基的含有率(单位:摩尔%) = (3.3ppm附近的信号面积/4) / (3.9ppm附近的信号面积/6 + 3.3ppm附近的信号面积/4) × 100

[0143] (其他BDI衍生物的含有率的测定)

[0144] 由异氰脲酸酯体和脲二酮体以外的BDI单体衍生的化合物(其他BDI衍生物)的含有率与摩尔比 (I/U) 的计算同样地通过¹H-NMR法求出。具体而言,通过下述式算出其他BDI衍生物的含有率。

[0145] 其他BDI衍生物的含有率(单位:摩尔%) = (6.5 ~ 8.5ppm附近的信号面积 + 4.4ppm ~ 5.4ppm附近的信号面积) / (3.9ppm附近的信号面积/6 + 3.3ppm附近的信号面积/4 + 6.5 ~ 8.5ppm附近的信号面积 + 4.4ppm ~ 5.4ppm附近的信号面积) × 100

[0146] (BDI三聚体和BDI二聚体的含量的测定)

[0147] BDI三聚体和BDI二聚体的含量的总和(总含量)通过使用下述装置的GPC测定。

[0148] 装置:HLC-8420 (东曹株式会社制)

[0149] 柱:TSKgel (东曹株式会社制)

[0150] G3000H-XL、G2000H-XL、G1000H-XL各1根串联连接

[0151] 载体:四氢呋喃

[0152] 检测方法:差示折射率检测器

[0153] 前述BDI三聚体的差示折射率峰在保留时间约23.8分钟出现,BDI二聚体的差示折射率峰在保留时间约24.9分钟出现。求出这些峰面积,通过下式算出BDI三聚体和BDI二聚体的总含量。

[0154] BDI三聚体和BDI二聚体的总含量(质量%) = (保留时间23.8分钟的峰面积 + 保留时间24.9分钟的峰面积) / 全部峰的总面积 × 100

[0155] (重均分子量的测定)

[0156] 对于得到的多异氰酸酯组合物(BDI衍生物)的重均分子量,将分子量基准设为聚苯乙烯,使用前述的GPC装置进行测定。

[0157] (NCO含量的测定)

[0158] 多异氰酸酯组合物(BDI衍生物)的NCO含量通过使该组合物与仲胺反应后,用盐酸

对未反应的仲胺进行反滴定而求出。

[0159] (粘度的测定)

[0160] 得到的多异氰酸酯组合物(BDI衍生物)的粘度在25℃环境下用流变仪(HAAKE MARS60、Thermo Fisher Scientific Inc.制)进行测定。

[0161] <实施例2>

[0162] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到150℃,搅拌4小时。然后添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷8.0g,搅拌3.6小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇5.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到227g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-2。将得到的多异氰酸酯组合物P-2的特性示于表1。

[0163] <实施例3>

[0164] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到100℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷8.0g,升温到140℃并搅拌3.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇5.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到184g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-3。将得到的多异氰酸酯组合物P-3的特性示于表1。

[0165] <实施例4>

[0166] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到150℃,搅拌3小时。然后添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷6.4g,搅拌2.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇4.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到161g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-4。将得到的多异氰酸酯组合物P-4的特性示于表1。

[0167] <实施例5>

[0168] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到100℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷3.2g,升温到140℃并搅拌4.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇2.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到112g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-5。将得到的多异氰酸酯组合物P-5的特性示于表1。

[0169] <实施例6>

[0170] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到100℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷1.6g,升温到140℃并搅拌5.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇1.0g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到88g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-6。将得到的多异氰酸酯组合物P-6的特性示于表1。

[0171] <实施例7>

[0172] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到100℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷0.8g,升温到140℃并搅拌6.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇0.5g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到83g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-7。将得到的多异氰酸酯组合物P-7的特性示于表1。

[0173] <比较例1>

[0174] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到90℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的N-三甲基甲硅烷基-叔丁基胺11.2g,搅拌3.5小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇3.9g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到84g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-8。将得到的多异氰酸酯组合物P-8的特性示于表1。

[0175] <比较例2>

[0176] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到160℃,搅拌1小时。然后添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷12.0g,搅拌5.6小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇7.5g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到339g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-9。将得到的多异氰酸酯组合物P-9的特性示于表1。

[0177] <比较例3>

[0178] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到160℃,搅拌3小时。然后降温到90℃,添加作为异氰脲酸酯化催化剂的N-三甲基甲硅烷基-二乙基胺7.2g,搅拌4.3小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇2.5g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到139g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-10。将得到的多异氰酸酯组合物P-10的特性示于表1。P-10由于含有析出物,因此没有进行粘度的测定。另外,由于同样的理由而与主剂的相容性差,因此没有进行马氏硬度和固化开始温度的评价。

[0179] <比较例4>

[0180] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入BDI 800g,将其加热到140℃,搅拌3小时。然后添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷0.8g,搅拌2.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇0.5g,在50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:110℃、0.04kPa)去除过量的BDI,由此得到60g包含BDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-11。将得到的多异氰酸酯组合物P-11的特性示于表1。

[0181] <比较例5>

[0182] 在具备搅拌机、温度计、冷却管和氮气导入管的容量1升的四颈烧瓶中投入HDI (1,

6-己烷二异氰酸酯、NCO含量:49.9质量%)800g,将其加热到140℃,搅拌2小时。然后添加作为异氰脲酸酯化催化剂的六甲基二硅氮烷2.4g,搅拌3.0小时。然后,用水浴降温至50℃,添加作为反应终止剂的乙醇1.5g,50℃下进行0.5小时终止反应。将反应溶液冷却后,通过薄膜蒸馏(条件:140℃、0.04kPa)去除过量的HDI,由此得到252g包含HDI衍生物的多异氰酸酯组合物P-12。将得到的多异氰酸酯组合物P-12的特性示于表1。

[0183] <比较例6及7>

[0184] 比较例6和比较例7中,分别使用由HDI(1,6-己烷二异氰酸酯)制造的C-HXLV(东曹株式会社制)、和由PDI(1,5-戊烷二异氰酸酯)制造的STABio D-370(三井化学株式会社制)。将各自的特性示于表1。

[0185] <评价>

[0186] (速干性评价)

[0187] 制备包含得到的多异氰酸酯组合物和丙烯酸多元醇的涂料组合物(两组分涂料组合物),通过使用了RPT-3000W(商品名、A&D公司制)的刚体摆锤试验测定该涂料组合物的固化开始温度,由此评价多异氰酸酯组合物的速干性。具体而言,首先,将丙烯酸多元醇(商品名:ACRYDIC A-801、羟值:50mgKOH/树脂g、固体成分:50质量%、DIC株式会社制)和多异氰酸酯组合物以羟基与异氰酸酯基当量比率成为1:1的方式配混,然后用乙酸丁酯以涂料固体成分成为50质量%的方式进行调整,由此得到涂料组合物。接着,将该涂料组合物以涂膜的厚度成为20μm的方式涂装于钢板(JIS G3141、商品名:SPCC-SB、PALTEC公司制)。接着,以2.5℃/分钟的升温速度加热该钢板,求出摆锤(框架:FRB-300、边缘:RBE-160)的周期开始衰减的温度,将该温度作为涂膜的固化开始温度。

[0188] (涂膜硬度评价)

[0189] 制备包含得到的多异氰酸酯组合物和丙烯酸多元醇的涂料组合物(两组分涂料组合物),使用该涂料组合物形成涂膜(固化膜),测定该固化膜的马氏硬度。具体而言,首先,将丙烯酸多元醇(商品名:Dianal JR5689、羟值:67mgKOH/树脂g、固体成分:61质量%、Mitsubishi Chemical Corporation制)和多异氰酸酯组合物以羟基与异氰酸酯基当量比率成为1:1的方式配混,然后用乙酸丁酯以涂料固体成分成为40质量%的方式进行调整,由此得到涂料组合物。接着,将该涂料组合物以涂膜(未固化膜)的厚度成为20μm的方式涂装于钢板(JIS G3141、商品名:SPCC-SB、处理方法:PF-1077、PALTEC公司制)。然后,在温度23℃、相对湿度50%的环境下使涂膜干燥1小时后,对干燥后的涂膜在150℃的干燥机中进行30分钟加热处理。接着,将加热处理后的涂膜在温度23℃、相对湿度50%的环境下熟化7天以上,由此得到包含涂料组合物的固化物的涂膜(固化膜)。使用HM2000(商品名,Fischer Instruments公司制),依据JIS Z2255测定得到的涂膜(固化膜)的马氏硬度。

[0190] [表1]

[0191]

	组合物	异氰酸酯种类	I/U摩尔比	其他衍生物的含有率(摩尔%)	三聚体的含量(质量%)	二聚体的含量(质量%)	三聚体和二聚体的总和(质量%)	重均分子量(g/mol)	NCO含量(质量%)	粘度(mPa·s)	马氏硬度(N/mm ²)	固化开始温度(°C)
实施例1	P-1	BDI	79/21	15	60	11	71	643	26.1	2351	115	104
实施例2	P-2	BDI	71/29	13	42	15	57	682	25.4	2297	113	103
实施例3	P-3	BDI	75/25	12	49	13	62	625	26.2	1996	114	104
实施例4	P-4	BDI	57/43	10	44	23	67	574	26.6	639	110	104
实施例5	P-5	BDI	49/51	9	44	29	73	536	27.4	370	108	103
实施例6	P-6	BDI	33/67	6	36	42	78	494	28.2	148	104	103
实施例7	P-7	BDI	21/79	5	26	55	81	472	28.4	78	100	100
比较例1	P-8	BDI	98/2	20	58	4	62	603	26.1	4367	119	103
比较例2	P-9	BDI	84/16	15	36	8	44	788	25.1	3659	116	103
比较例3	P-10	BDI	44/56	19	37	25	62	799	26.8	固体析出	未评价	未评价
比较例4	P-11	BDI	10/90	4	20	69	89	401	29.2	37	95	102
比较例5	P-12	HDI	60/40	10	40	25	65	634	23.0	185	95	117
比较例6	P-13	HDI	>99/<1	10	70	0	70	807	23.1	1187	105	118
比较例7	P-14	PDI	>99/<1	7	60	0	60	834	24.6	2464	107	114

[0192] (评价结果)

[0193] 如表1所示,多异氰酸酯组合物P-1~7为低粘度,其涂膜的速干性和涂膜硬度良好。特别是多异氰酸酯组合物P-4~6高水平地兼顾粘度和涂膜硬度、速干性。多异氰酸酯组

合物P-8、9的粘度高、作业性差。多异氰酸酯组合物P-10与主剂的相容性差,难以制作涂膜。多异氰酸酯组合物P-11为低粘度且速干性良好,但是涂膜的硬度不充分。多异氰酸酯组合物P-12为低粘度,但是速干性和涂膜硬度均差。多异氰酸酯组合物P-13、14的速干性不充分。由此可以说,实施例1~7的多异氰酸酯组合物为低粘度且作业性和速干性优异,所得涂膜的硬度优异。