[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08G 18/10

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97199220.7

[43]公开日 1999年11月17日

[11]公开号 CN 1235619A

[22]申请日 97.10.31 [21]申请号 97199220.7
[30]优先权
[32]96.11.1 [33]US [31]08/742,546
[86]国际申请 PCT/US97/20052 97.10.31
[87]国际公布 WO98/20060 英 98.5.14
[85]进入国家阶段日期 99.4.28
[71]申请人 陶氏化学公司
地址 美国密执安州
[72]发明人 H·J·M·格路恩保尔
C·F·巴特林克 M·J·艾尔威勒
M·穆勒
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄淑辉

权利要求书3页 说明书10页 附图页数0页

[54]发明名称 多官能化液体氨基甲酸酯组合物

[57]摘要

这里公开的是基于氨基甲酸酯的组合物，它可用于表面涂敷应用，包括玻璃或纺织品的处理，用于粘合剂和用于制造稳定化的胶乳。组合 物包括含多官能化液体氨基甲酸酯的加合物，其中加合物每分子含有至 少一个异氰酸酯结构部分作为第一种官能团，和含有第二种官能团，后 者不是异氰酸酯且不与异氰酸酯官能团反应。第二种官能团包括芳基，烷基，酯，腈，链烯，炔，硅氧烷，硅氧基，甲硅烷基，卤素，卤化碳，或这些当中的两种或多种的混合物。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1、基于液体氨基甲酸酯的组合物，它包括含多官能化液体氨基甲酸酯的加合物，其中该加合物每分子含有至少一个异氰酸酯结构部分作为第一种官能团，和含有第二种官能团，后者不是异氰酸酯且不与异氰酸酯反应。

2、权利要求 1 的组合物，其特征在于它具有异氰酸酯含量为 0.01-15wt%。

3、权利要求 1 的组合物，其特征在于它包括 5-95wt%的加合物，基于组合物的总重量份数。

4、权利要求 1 的组合物，它包括 10-90wt%的加合物。

5、权利要求 1 的组合物，其中加合物的第二种官能团包括芳基，烷基，酯，腈，链烯，炔，硅氧烷，硅氧基，甲硅烷基，卤素，卤化碳，或这些当中的两种或多种的混合物，前提条件是这一混合物中各官能团相互不起反应。

6、权利要求 5 的组合物，其中第二种官能团是腈，卤化碳，硅氧基，甲硅烷基，炔或链烯。

7、权利要求 1 的组合物，其中加合物具有包括至少两个或多个径向枝的辐射形结构，其中至少一个径向枝携带异氰酸酯结构部分和其中至少另一个径向枝携带不是异氰酸酯结构部分且不与异氰酸酯官能团反应的官能团。

8、权利要求 7 的组合物，其中具有辐射形结构的加合物具有 2-8 个径向枝和其中各径向枝含有一个或多个氨基甲酸酯键。

9、权利要求 8 的组合物，其中加合物每分子含有 1-7 个异氰酸酯结构部分，和每分子含有 1-7 个官能化结构部分，后者是芳基，烷基，酯，腈，链烯，炔，硅氧烷，硅氧基，甲硅烷基，卤素，卤化碳，或这些当中的两种或多种的混合物，前提条件是这一混合物中相互不起反应。

10、权利要求 7 的组合物，其中每分子的异氰酸酯结构部分的数目与每分子的第二种官能化结构部分的平均比例是 1:7-7:1。

11、权利要求 10 的组合物，其中平均比例是 1:2-2:1。

12、由无溶剂的两步方法制备权利要求 1 的含多官能化液体氨基甲酸酯的组合物的方法，该方法包括在第一步骤中让多异氰酸酯与多元活性氢化合物反应以提供异氰酸酯封端的中间体，和在第二步骤中让该中间体与多官能化物质反应，其中

a) 多异氰酸酯每分子包括至少两个对多元活性氢化合物有不同反应活性的异氰酸酯结构部分；

b) 多元活性氢化合物是分子量为 60-20,000 和每分子含有两个或多个选自-OH、-SH、-COOH、-NHR 的异氰酸酯-反应活性官能团的有机物质，其中 R 是氢或烷基，或环氧基；和

c) 多官能化物质是每分子含有一个选自-OH、-SH、-COOH、-NHR 的异氰酸酯-反应活性官能团的分子，其中 R 是氢或烷基，或环氧基，并进一步含有第二个官能团，后者不是异氰酸酯或异氰酸酯-反应活性结构部分，

其特征在于:

i) 对于第一步骤，在基本上无水和不存在促进氨基甲酸酯形成的催化剂的情况下进行，多元活性氢化合物以控制的速率加入到多异氰酸酯中以使得反应温度不超过 100℃和多元活性氢化合物的添加总量低于就多异氰酸酯而言的化学计量当量；和

ii) 对于第二步骤，多官能化物质以低于就中间体的异氰酸酯含量而言的化学计量当量的总量添加。

13、权利要求 12 的方法，其中多异氰酸酯是芳族二异氰酸酯或脂族二异氰酸酯。

14、权利要求 13 的方法，其中多异氰酸酯是芳族二异氰酸酯并包括 2,4-甲苯二异氰酸酯或 2,4′-亚甲基二苯基异氰酸酯。

15、权利要求 13 的方法，其中多异氰酸酯是脂族多异氰酸酯并包括异佛尔酮二异氰酸酯，异丙基环己基二异氰酸酯或亚甲基二环己基二异氰酸酯。

16、权利要求 12 的方法，其中多元活性氢化合物具有数均分子量

200-10,000 并且每分子含有 2-8 个异氰酸酯-反应活性基团。

17、权利要求 16 的方法，其中多元活性氢化合物是聚氧亚烷基多元醇。

18、权利要求 12 的方法，其中多官能化物质的第二种官能团是腈，卤化碳，硅氧基，甲硅烷基，炔或链烯。

19、表面涂敷方法，包括让权利要求 1 的组合物与基底接触。

20、制备稳定化胶乳的方法，它包括在权利要求 1 的组合物存在下制备胶乳。

21、制备固化聚合物树脂的方法，它包括让聚合物树脂或其前身物在权利要求 1 的组合物存在下进行固化处理。

说　明　书

多官能化液体氨基甲酸酯组合物

本发明涉及多官能化液体型含氨基甲酸酯的组合物。更具体地说，本发明涉及包括一种加合物的组合物，该加合物含有多个内部氨基甲酸酯连接基，还具有异氰酸酯官能团及附加的且不同的一些在正常条件下不与异氰酸酯官能团反应的官能团。

一般来说，含氨基甲酸酯的加合物是通过有机多异氰酸酯与含活性氢的物质进行反应所制备。该反应可以在溶剂存在下以及异氰酸酯与所使用的含活性氢的物质的不同加料顺序下进行，以便得到基本上不含任何异氰酸酯官能团或异氰酸酯反应性官能团的最终产物，如 US 专利 4,079,028 中所述。所公开的产物基本上是非反应活性的产物，适合在包括涂料组合物和化妆品的各种应用领域中用作流变改性剂。然而，应该指出的是，如 US 专利 4,079,028 中所报道那样制备加合物的方法对于导致不期望的凝胶化或形成固体的分子量增长现象的控制而言是有缺陷的。液体加合物对于工业方法是有利的。

现在希望改进此类加合物并提供另一种形式的分子，该分子经“设计”后能够胜任多种用途，据此它们的流变特性能够适用于其它应用领域，包括表面保护和粘合剂。对于表面保护，应该理解为用保护性物质涂敷某表面来保护该表面。对于粘合剂，应该理解为第一表面与第二表面的粘结，两表面是相似的或不同的基底。在普通的表面涂敷化学方法和粘合技术中，常常许多不同的分子按顺序或混合使用以获得所需最终结果。另外，富有吸引力的是提供一种替代用的分子，它能够减少使用多种分子的必要性或甚至免用。

本发明是为了克服与 US 专利 4,079,028 有关的工艺缺陷问题并同时提供一种在表面涂敷和粘合剂应用领域中有使用价值的“设计的”反应活性分子。从我们的考察已发现，借助于无溶剂方法，通过小心控制反应物、加工助剂的存在和工艺条件能够制备出此类加合物。术语“加工

助剂”是指作为催化剂参与牵涉到异氰酸酯官能团的反应的物质和尤其促进氨基甲酸酯连接基形成的物质。

在第一方面，本发明涉及液体的基于氨基甲酸酯的组合物，它包括含有多官能化液体氨基甲酸酯的加合物，其中加合物含有作为第一官能团的至少一个异氰酸酯结构部分/每分子，和至少一个第二种官能团/每分子，第二种官能团不是异氰酸酯且不与异氰酸酯反应。

在第二方面，本发明 涉及由无溶剂的两步方法制备以上所述的含多官能化液体氨基甲酸酯的组合物的方法，该方法包括在第一步骤中让多异氰酸酯与多元活性氢化合物反应以提供异氰酸酯封端的中间体，和在第二步骤中让该中间体与多官能化物质反应，其中

a) 多异氰酸酯每分子包括至少两个对多元活性氢化合物有不同反应活性的异氰酸酯结构部分;

b) 多元活性氢化合物是分子量为 60-20,000 和每分子含有两个或多个选自-OH、-SH、-COOH、-NHR 的异氰酸酯-反应活性官能团的有机物质，其中 R 是氢或烷基，或环氧基；和

c) 多官能化物质是含有一个选自-OH、-SH、-COOH、-NHR 的异氰酸酯-反应活性官能团的分子，其中 R 是氢或烷基，或环氧基并进一步含有第二个官能团，第二个官能团不是异氰酸酯或异氰酸酯-反应活性结构部分，

其特征在于:

i) 对于第一步骤，在基本上无水和不存在促进氨基甲酸酯形成的催化剂的情况下进行，多元活性氢化合物以控制的速率加入到多异氰酸酯中以使得反应温度不超过 100℃和多元活性氢化合物的添加总量低于就多异氰酸酯而言的化学计量当量；和

ii) 对于第二步骤，多官能化物质以低于就中间体的异氰酸酯含量而言的化学计量当量的总量添加。

在第三方面，本发明涉及表面涂敷操作程序，它包括使以上所述的组合物与基底接触。

在第四方面，本发明涉及制备稳定化胶乳的方法，它包括在以上所

述的组合物存在下制备胶乳。

在第五方面，本发明涉及制备固化聚合物树脂的方法，它包括让聚合物树脂或其前身物在以上所述组合物存在下进行固化。

本发明组合物的特征在于它包括携带异氰酸酯官能团和第二种不同官能团的多官能化液体氨基甲酸酯加合物，它在常规条件下不与异氰酸酯结构部分反应。术语“液体”是指加合物在 50℃或更低的温度下呈液体，和优选在 0－50℃的温度下为液体。组合物理想地包括 1-99wt%，优选 5-95wt%，更优选 10-90wt%，和甚至更优选 50-90wt%的加合物，基于组合物的总重量份数。此外，组合物的特征在于它具有异氰酸酯含量为 0.01-15wt%，优选 0.1-12wt%，更优选 0.2-10wt%。理想地，当用于粘合剂或涂料中时，该组合物具有异氰酸酯含量为 0.1-5wt%，优选 0.2-3wt%。

含多官能化液体氨基甲酸酯的加合物具有辐射形结构，它每分子包括至少两个或多个径向枝或分支。至少一个径向枝或分支携带异氰酸酯官能团；和至少一个径向枝携带第二种不同的官能团，后者在常规条件下不与异氰酸酯结构部分反应。在本发明的优选实施方案中，加合物平均具有 2-8、更优选 3-8 和甚至更优选 3-6 个径向枝/每分子，其中各径向枝含有一个或多个氨基甲酸酯键。当加合物含有 2-8 个径向枝/每分子时，则每分子存在 1-7 个异氰酸酯结构部分和 7-1 个第二种官能团结构部分。异氰酸酯结构部分与第二种官能化结构部分的最佳比将取决于组合物的预定用途并能够在 1:7-7:1 或优选 1:2-2:1 范围内变化。

加合物的第二种官能化结构部分是除异氰酸酯以外的任何官能团并且不与异氰酸酯官能团直接反应。在优选的实施方案中，第二种官能化基团本身是能够参与化学反应但不导致形成氨基甲酸酯的反应活性结构部分。这类第二种官能团的例子包括芳基，烷基，酯，腈，链烯，炔，硅氧烷，硅氧基，甲硅烷基，卤素，卤化碳，或其两种或多种的混合物。术语“卤化碳”尤其是指氟代烷基，氟代链烯基或氟代炔基结构部分，虽然也能够存在其它卤素类似物。优选的第二种官能团包括腈，链烯，卤化碳，硅氧烷基和甲硅烷基结构部分。

本发明的组合物，加合物，是通过无溶剂两步方法制备的，该方法

包括第一步骤：在不存在促进氨基甲酸酯形成的催化剂的情况下让多异氰酸酯与含有异氰酸酯-反应活性基团的多元活性氢化合物反应以得到异氰酸酯封端的中间体；和随后第二步骤：让异氰酸酯封端的中间体与多官能化封端用物质反应以得到最终产物。下面是反应物和加工参数的更详细叙述。

多异氰酸酯

在制备加合物产物的方法中使用的多异氰酸酯每分子具有至少两个异氰酸酯结构部分而且这些异氰酸酯结构部分的区别在于与多元活性氢化合物的异氰酸酯-反应活性基团的反应活性有差异。反应活性差异优化了具有窄分子量分布的产物的制造并减少了形成高级齐聚物(导致形成凝胶状或非液体状产物)的潜在不利因素。当多异氰酸酯每分子含有三个或多个异氰酸酯基团时，则各异氰酸酯结构部分的相对反应活性应使得最大程度减少高级齐聚物的形成。合适的多异氰酸酯能够是脂族或优选芳族多异氰酸酯和尤其是芳族或脂族二异氰酸酯。当各异氰酸酯基团的相对反应活性不同时，使用二异氰酸酯的优点是它允许在异氰酸酯封端中间体中存在的游离、未反应多异氰酸酯的量被限制到第二方法步骤的物料所需要的有利范围，并进一步限制到对最终应用中的加合物的值。合适的芳族多异氰酸酯的例子包括甲苯二异氰酸酯，亚甲基二苯基异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯。合适的脂族多异氰酸酯的例子包括异佛尔酮二异氰酸酯，异丙基环己基二异氰酸酯和亚甲基二环己基异氰酸酯。优选的是包括甲苯二异氰酸酯，亚甲基二苯基异氰酸酯或其混合物的异构体的多异氰酸酯。由于相对的异氰酸酯反应活性，特别优选的是 2,4′-亚甲基二苯基异氰酸酯和更好是 2,4-甲苯二异氰酸酯，或包括此类二异氰酸酯的混合物。

多元活性氢化合物

在该方法中使用的多元活性氢化合物每分子包括两个或多个异氰酸酯-反应活性官能团，这类官能团包括-OH，-SH，-COOH，-NHR，其中 R 是氢或烷基结构部分，或环氧基。优选的是携带-OH 官能团的多元活性氢化合物，即多元醇。多元活性氢化合物每分子可含有至多 8 个这类官能

团，优选每分子含有 2-8 个，更优选 3-8 个，和最优选 3-6 个官能团。

在本发明方法中使用的多元活性氢化合物具有分子量为 60-20,000；优选从 200，优选从 1000，和甚至更优选从 2000；和优选至多 15,000，和更优选至多 10,000。在优选的实施方案中，多元活性氢化合物是聚酯或尤其是聚氧亚烷基多元醇，其中氧亚烷基结构段包括氧亚乙基，氧亚丙基，氧亚丁基或其两种或多种的混合物，尤其包括氧亚丙基-氧亚乙基混合物。可在本发明方法中使用的其它多元醇包括聚亚烷基碳酸酯多元醇和聚磷酸酯多元醇。所选择多元醇的性质取决于是否使加合物具备一些水溶性，它对于某些应用是有利的但对于其它应用是不利的。水溶性能够通过选择具有较低分子量或更多氧亚乙基含量的多元醇来增强。

合适聚氧亚烷基多元醇例如有在聚氨酯、润滑剂、表面活性剂应用中使用的各种商品多元醇并且包括分子量分别为 2000 和 4000 的指定为 VORANOL ™ P-2000 和 P-4000 的聚氧亚丙基多元醇；聚氧亚丙基-氧亚乙基二醇如 DOWFAX™ DM-30，被理解成具有分子量约 600 和氧亚乙基含量约 65wt%，和 SYNALOX™ 25D-700，被理解成具有分子量约 5500 和氧亚乙基含量约 65wt%，全部购自 Dow Chemical Company；以商标 TERRALOX™ 购买并指定为产品 WG-98 和 WG-116 的聚氧亚乙基三醇，被理解成分别具有分子量约 700 和约 980，指定为 VORANOL™ CP 1000 和 CP3055 的聚氧亚丙基-氧亚乙基三醇被理解成各自具有分子量约 1000 和约 3000，以及 VORANOL™ CP 3001，被理解成具有分子量约 3000 和氧亚乙基含量约 10wt% 和 VORANOL™ CP 6001，被理解成具有分子量约 6000 和氧亚乙基含量约 15wt%；全部购自 Dow Chemical Company；包括 VORANOL™ RN-482 的聚氧亚丙基六醇，被理解成具有分子量约 700，和包括 TERRALOX™ HP-400 的聚氧亚乙基六醇，被理解成具有分子量约 975，两者都购自 Dow Chemical Company；更高官能度的聚醚多元醇，包括基于碳水化合物如蔗糖的那些，例如有 Dow Chemical Company 的 VORANOL™ 370。

多官能化“封端”物质

多官能化“封端”物质优选是每分子含有一个异氰酸酯-反应活性官能团如-OH、-SH、-COOH、-NHR 的有机物质，其中 R 是氢或烷基，或环氧

基，并进一步含有第二种官能团。优选的是具有羟基作为异氰酸酯-反应活性官能团的物质。封端物质的第二种官能团是除异氰酸酯以外并且不与异氰酸酯官能团直接反应的任何官能团。在优选的实施方案中，第二种官能团本身是能够参与那些不会促使氨基甲酸酯形成的化学反应的反应活性结构部分。这类第二种官能团的例子包括芳基，烷基，酯，腈，链烯，炔，硅氧烷，硅氧基，甲硅烷基，卤素，烃，或它们当中两种或多种的混合物，前提条件是这些混合物不会发生内部反应。术语“卤化碳”尤其是指氟代烷基，氟代链烯基或氟代炔基结构部分，虽然其它卤代类似物也可以存在。优选的第二种官能团包括腈，链烯，卤化碳，硅氧基和甲硅烷基结构部分。适合用作多官能化“封端”剂的物质的例子包括丙烯酸 2-羟基烷基酯或甲基丙烯酸 2-羟基烷基酯，其中烷基取代基具有 1-6 个碳原子，例如甲基丙烯酸 2-羟乙基酯；α,ω-羟基羧酸的烷基酯例如乙酸 1-羟基甲基酯；α,ω-氨基酸的烷基酯例如氨基乙酸甲酯；具有线性或支化烷基残基的烷基醇；芳基醇；链烯醇，例如己-1-烯-6-醇或乙烯基苯酚；硅氧烷，例如三甲基硅氧基-羟基乙氧基丙基 聚二甲基硅氧烷，羟基烷基卤化物或卤代烷基酸，例如 1H,1H,2H,2H-全氟辛烷-1-醇，七氟丁酸和全氟辛酸。以上所列举的多官能化物质没有任何限定意义；满足必要的官能度/反应活性要求以用作多官能化封端剂的其它物质的选择是有机化学现有技术中熟练人员众所周知的常识。

多官能化“封端”物质是在考虑从该方法得到的产物的预定最终用途的前提下作出选择的。当希望影响例如加合物的水混溶性时，一般选择具有亲水或疏水骨架的合适物质。

在本发明的优选实施方案中，多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯，主要包括 2,4-异构体；多元活性氢化合物是聚氧亚烷基多元醇，尤其含有 3-6 个羟基的聚氧亚乙基-氧亚丙基多元醇；和多官能化“封端”物质是丙烯酸 2-羟基烷基酯，甲基丙烯酸 2-羟基烷基酯，链烯醇，硅氧烷，羟基烷基卤化物或卤代烷基酸。

方法

如前面所提及的，制备含氨基甲酸酯加合物的方法包括第一和第二

步骤，非必须地在第一和第二步骤之间还有中间步骤。

第一步骤包括由多异氰酸酯与多元活性氢化合物在不超过 100℃的温度下，在基本上无水条件下进行反应来制备异氰酸酯封端中间体的过程。“基本上无水条件”是指水的存在量低于多异氰酸酯和多元活性氢化合物反应物总量的约 1500，优选低于 750，更优选低于约 350ppm。水以高于这一含量的量存在将会增加形成凝胶或固体产物的危险。反应温度理想地是 20℃，更优选 35℃，和优选至多 80℃，更优选至多约 70℃。在更高的反应温度下，相对异氰酸酯反应活性比的有益效果能够显著地削弱，另外由不希望有的脲基甲酸酯反应还消耗异氰酸酯。多元活性氢化合物以控制的速率加入到多异氰酸酯中以使得反应温度不超过 100℃，同时所添加的多元活性氢化合物的总量是相对于多异氰酸酯的化学计量当量或低于该当量。多元活性氢化合物的总量理想地不超过约 0.99 当量，优选不超过约 0.95 当量；以及理想地是至少 0.1，优选至少 0.25，和更优选约 0.5 当量/每当量异氰酸酯。

正如早已提及的，第一方法步骤是在基本上无水条件下和在没有加工助剂存在的条件下进行的。在本文中的术语“加工助剂”是指促进由异氰酸酯与活性氢原子反应形成氨基甲酸酯键的物质。为了最大程度地减少潜在的凝胶形成(固化)之危险，理想的是使用不含有任何催化剂或催化剂精制残余物的多元活性氢化合物，例如乙酸钾，它会促进氨基甲酸酯形成或异氰酸酯二聚或三聚。另外，为了最大程度减少凝胶形成，当制备中间体时，理想的是使用具有酸含量的多元活性氢化合物，尤其多元醇。

当所得到的异氰酸酯-封端中间体具有高的游离、未反应异氰酸酯的含量，和在进行该方法的第二步骤之前，有利的是借助于使用包括戊烷或己烷的合适溶剂的蒸馏或萃取金属来降低含量。游离、未反应异氰酸酯能够参与第二方法步骤以得到封端的产物，它在最终产物中的存在将损害某些最终应用的性能。

在该方法的第二步骤中，异氰酸酯封端中间体与低于化学计量用量的多官能化“封端”物质反应得到最终加合物。化学计量必须为组合物

提供所需要的异氰酸酯含量。

对于第二步骤，工艺温度从反应时间角度来选择并能够高于 100℃但不致于突出地损害所制备加合物的质量和其在最终应用中的性能。一般来说，在高于 120℃的温度下暴露的情况应尽可能减少，为的是避免不希望有的副反应(包括脲基甲酸酯形成反应)。如果需要，异氰酸酯封端中间体与多官能化物质的反应可通过使用合适的氨基甲酸酯促进催化剂来促进。此类催化剂的代表包括在由异氰酸酯与多元醇的反应制备聚氨酯泡沫时所使用的叔胺化合物和有机锡化合物。应该指出的是催化剂在第二步骤中的使用能够得到一种最终加合物，其粘度比不存在催化剂的情况下所制备的加合物的粘度高。

上述两步方法是当前制造加合物的优选方法，它有可能制造出标准中间体母料，后者能够与各种多官能化“封端”物质反应得到适合不同应用目的的加合物。还可以采用其它方法，其中包括，例如，首先让多官能化物质与过量的多异氰酸酯反应得到又一种异氰酸酯封端中间体，随后再进一步与多元活性氢化合物反应。其它可选用的方法包括连续(不同于间歇)生产方法。

这里所公开的组合物和加合物在表面涂敷工艺中极具价值，这些工艺包括让基底表面与组合物或包括组合物的配制剂(例如油漆配方)接触的步骤。基底能够是玻璃，矿物，纺织品，金属，天然或合成聚合物等等。该组合物也有价值作为聚合物树脂或其前身物尤其是粘合剂的固化剂。聚合物树脂或其前身物与固化剂的混合物将在暴露于固化措施如热、湿气或 UV 辐射时发生固化。合适的固化措施是根据本发明的组合物所参加的预定化学反应来选择的。本发明的某些组合物，主要为含有链烯官能团的那些，可用于制备稳定化胶乳。

本发明进一步通过下面的实施例来说明，其中份数和百分数是以重量计的，除非另有说明。

实施例 1

制备出包括携带异氰酸酯官能团和氟代烷基官能团的多官能化氨基甲酸酯加合物的组合物。

在第一步骤中，将 125.9 重量份的甲苯二异氰酸酯加入到反应器中并在氮气气氛下加热至 50℃。经大约 8 小时和在搅拌下，以增量方式向甲苯二异氰酸酯中添加 500 重量份的羟基当量重量为约 760 和氧亚乙基与氧亚丙基的重量比为 57:43 的甘油引发聚(氧亚乙基-氧亚丙基)多元醇。加料速率被控制好以避免温度波动大于±10℃。所得到的混合物然后保持在 50℃和在进行制备工艺的第二步骤之前连续搅拌另外 12 小时。

在第二步骤中，在 0.3 重量份二月桂酸二丁基锡存在下，在快速搅拌下向所制备混合物一次添加 95.8 重量份的 1H,1H,2H,2H-全氟辛-1-醇(购自 Fluorochem Ltd.，Glossop，Derbyshire，UK)。混合物在 50℃被搅拌另外 1 小时使反应完成。

这样获得的组合物在 25℃下为液体，异氰酸酯含量为 3.1wt%并包括估计的 98.2wt%的加合物，基于组合物的总重。

实施例 2

制备出包括携带异氰酸酯官能团和硅氧基官能团的多官能化氨基甲酸酯加合物的组合物。

在第一步骤中，将 99.7 重量份的甲苯二异氰酸酯加入到反应器中并在氮气气氛下加热至 50℃。经大约 8 小时和在搅拌下，以增量方式向甲苯二异氰酸酯中添加 500 重量份的羟基当量重量为约 960 和氧亚乙基与氧亚丙基的重量比为 57:43 的甘油引发聚(氧亚乙基-氧亚丙基)多元醇。加料速率被控制好以避免温度波动大于±10℃。所得到的混合物然后保持在 50℃和在进行制备工艺的第二步骤之前连续搅拌另外 12 小时。

在第二步骤中，在 0.3 重量份二月桂酸二丁基锡存在下，在快速搅拌下向所制备混合物一次添加 208 重量份的三甲基硅氧基-羟基乙氧基丙基-聚二甲基硅氧烷(购自 Fluorochem Ltd.，Glossop，Derbyshire，UK)。混合物在 50℃被搅拌另外 1 小时使反应完成。

这样获得的组合物在 25℃下为液体，异氰酸酯含量为 2.2wt%并包括估计的 98.7wt%的加合物，基于组合物的总重。

实施例 3

制备出包括携带异氰酸酯官能团和链烯官能团的多官能化氨基甲酸

酯加合物的组合物。

在约 50℃的温度和惰性气氛下，向 250 重量份的异氰酸酯封端中间体混合物(根据实施例 1 的第一步获得的)中添加 26.8 重量份的用 p-苯醌加以稳定的甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯(0.11 份每 100 份(pphp)的甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯)。甲基丙烯酸酯的添加速率是约 80 份/每小时并在连续搅拌的条件下。在甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯加料结束后，添加 0.26 份的 DABCO T-12(专利产品含锡的氨基甲酸酯催化剂)，然后整个混合物在 50℃被搅拌另外 18 小时以使反应完成。

所获得的组合物在 25℃下为液体，异氰酸酯含量为 0.6wt%并在 23±1℃显示出零剪切速率粘度为 138Pa·s。

相反，在更多量的甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯存在下（足以消耗中间体混合物的所有异氰酸酯官能团），而且在 DABCO T-12 存在下类似制备的加合物根据观察在 23±1℃具有零剪切速率粘度 240Pa·s。