

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111153.4

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077122C

[22] 申请日 1996. 8. 20 [24] 颁证日 2002. 1. 2

[21] 申请号 96111153.4

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 12 [33] JP [31] 91182/1996

[73] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 白井健敏 朝比奈芳幸

[56] 参考文献

GB1442024	1976. 7. 6	C07C127/24
JP3 - 17116	1991. 1. 25	C08G18/80
JP60 - 149572	1985. 8. 7	C07D251/34
US4007215	1977. 2. 8	C07C103/48
US4101530	1978. 7. 18	C08G18/81
US4132843	1979. 6. 2	C08G18/80
US4439593	1984. 3. 27	C08G18/80

US4518522 1985. 5. 21 C08G18/80

US4677180 1987. 6. 30 C08G18/80

审查员 唐少华

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 保护的多异氰酸酯组合物和含它的单组分热固性树脂组合物

[57] 摘要

公开了一种保护的多异氰酸酯组合物,包含:一种通过用保护剂保护衍生于至少一种选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的二异氰酸酯的、含有两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯的端异氰酸酯基团而得到的保护多异氰酸酯,该保护剂包含至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物;和一种碱性化合物与一种酸性化合物的盐,或该盐与该酸性化合物的混合物,该组合物的 pH 值为 1.5—6.5。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种保护的多异氰酸酯组合物，它包含：

一种用保护剂保护含有两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯的端异氰酸酯基团而得到的保护的多异氰酸酯，该含两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯衍生于至少一种选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的二异氰酸酯，该保护剂包含至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物；和

一种碱性化合物与酸性化合物的盐，或该盐与该酸性化合物的混合物，

所述碱性化合物选自  $C_1 - C_{20}$  金属醇盐，以及

所述酸性化合物选自磺酸及其衍生物以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$  酸酯，

所述组合物的 pH 值为 1.5 - 6.5。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述含两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯为氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述含两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能基团数为 4.5 - 10/所述多异氰酸酯分子。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其中所述保护剂包括一种 30 - 90 当量% 丙二酸二酯和 70 - 10 当量% 乙酰乙酸酯的混合物，其中各当量% 值是基于丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的总量计。

5. 根据权利要求 1 的组合物，其还包含至少一种选自甲醇，乙醇，1 - 丙醇，2 - 丙醇，1 - 丁醇，2 - 丁醇，叔丁醇，戊醇，己醇，庚醇，辛醇，2 - 乙基 - 1 - 己醇，正丁基溶纤剂，丙二醇单甲醚，环己醇，苜醇，乙二醇，二甘醇，丙二醇，1, 3 - 丙二醇，丁二醇，苯酚，甲酚，二甲苯酚，香芹酚，百里酚，儿茶酚，丙酮肟，甲乙酮肟和环己酮肟。

6. 一种生产保护多异氰酸酯组合物的方法，它包括使衍生于至少

一种选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的二异氰酸酯的、包含两个或多个端异氰酸酯基团的多异氰酸酯与一种包含至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物的保护剂在一种碱性化合物存在下反应，得到含有该碱性化合物的反应混合物，和使所述反应混合物与一种酸性化合物反应，该酸性化合物的量足以中和碱性化合物并使所产生的保护多异氰酸酯组合物的 pH 值为 1.5 - 6.5，

所述碱性化合物选自  $C_1 - C_{20}$  金属醇盐，以及

所述酸性化合物选自磺酸及其衍生物以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$  酸酯。

7. 一种单组分型热固化树脂组合物，包含根据权利要求 1-5 中任一项的一种保护多异氰酸酯组合物和一种多元醇，选自聚酯多醇，氟化多醇和丙烯酸系多醇。



## 说 明 书

### 保护的多异氰酸酯组合物和 含它的单组分热固性树脂组合物

本发明涉及一种新型保护的多异氰酸酯组合物和含有该组合物的单组分热固性树脂组合物。更确切地说，本发明涉及一种新型保护的多异氰酸酯组合物，它包括一种通过用含至少一个活性亚甲基化合物的保护剂保护由脂族和/或脂环族二异氰酸酯衍生的含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯的端异氰酸酯基获得的保护的多异氰酸酯，以及一种碱性化合物和酸性化合物的盐，或者该盐与酸性化合物的混合物，其中保护的多异氰酸酯组合物的 pH 值为 1.5 - 6.5。本发明还涉及一种生产上述保护的多异氰酸酯组合物的方法。此外，本发明还涉及一种含该保护的多异氰酸酯组合物和一种多羟基化合物的单组分热固性树脂组合物。本发明保护的多异氰酸酯组合物不仅甚至在高温条件下也显示很高的稳定性，而且还能将这种高稳定性维持一段时间。再有，包括上述保护的多异氰酸酯组合物和一种多羟基化合物的本发明单组分热固性树脂组合物不仅具有优良的贮存稳定性，而且甚至在低温条件下也具有优良的固化性。所以，本发明的树脂组合物可有利地用作汽车面漆和中间涂层材料；抗片落性涂料；电沉积涂料；汽车部件涂料；汽车修补用涂料；预涂金属或金属产品（如家用电器或商业和办公室机械）的防锈钢板用的涂料；建材涂料；塑料用涂料；粘合剂；赋予粘性试剂；密封剂；等等。

由聚氨酯涂料形成的涂层具有优良的特性，例如优良的耐磨性、耐化学药品性和耐污性。特别是由含有一种由脂族和/或脂环族二异氰酸酯衍生的多异氰酸酯作为固化剂的聚氨酯涂料形成的涂层除了上述优良的特性之外，还具有优良的耐候性。因此，对于含有多异氰酸酯作为固化剂的这样的聚氨酯涂料的需求日渐增长。

不过，常规聚氨酯涂料通常是双组分涂料组合物形式，其缺点在于涂装操作不很容易，原因如下：一般来说，传统的双组分聚氨酯涂料包括一

种多羟基化合物作为主要试剂和一种多异氰酸酯作为固化剂，其中主要试剂和固化剂单独存放，使用时再混合。当混合这两种组分时，所得混合物开始固化，短时间内形成凝胶，这种凝胶不再能用于涂装操作。由于这种缺点，在汽车或家用电器领域内，很难将这种双组分聚氨酯涂料用于自动涂装系统（其中涂装操作是在流水线操作中进行的）。再有，当使用这样的聚氨酯涂料时，在涂装操作之后要清理用于涂装操作的设备（如涂布机）和盛涂料的容器，结果整个涂装操作效率明显变低。另外，异氰酸酯与水的反应性很高。因此，在水基涂料如电沉积涂料中，传统上不可能使用异氰酸酯。

为了解决上述问题，已有多种提议。例如，已提出使用保护的多异氰酸酯，其中基本上所有活性异氰酸酯基用保护剂保护。当这种保护的多异氰酸酯用于包括一种多羟基化合物作为主要试剂的涂料组合物时，保护的多异氰酸酯在室温下不与多羟基化合物反应，但加热这种组合物时，从异氰酸酯基释放出保护基，从而在不再被保护剂保护的活性异氰酸基（脱保护）和该多羟基化合物之间发生交联反应。所以，对这样的保护剂进行了深入研究。传统的保护剂的代表例包括苯酚和甲基乙基酮肟。

但是，含有通过使用这样的传统保护剂获得的传统上保护的多异氰酸酯的涂料组合物用于形成最后的涂层时，必须在高达 140 °C 或更高的温度烘烤由这种组合物形成的涂层。这种高温烘烤的缺点在于不仅需要大量的能源进行这种高温烘烤，而且被涂基材必然局限于具有高耐热性的那些材料。

未审查的日本专利申请未决公开说明书 3 - 17116 公开了含保护的多异氰酸酯的单组分涂料组合物，其中吡啶化合物用作保护剂。这种涂料组合物通过在较低的温度下烘烤能形成最终涂层。不过，这种涂料组合物的缺点是贮存稳定性差。

此外，针对使用活性亚甲基化合物（如丙二酸二酯和乙酰乙酸酯）作为保护剂获得的保护的多异氰酸酯进行了各种研究，所说的保护的多异氰酸酯可用于获得在较低温度下烘烤能形成最终涂层的涂料组合物。公开了这种保护的多异氰酸酯的专利文献的例子有未审查的日本专利申请未决公开说明书 52 - 059139（相当于美国专利 4, 101, 530, BE 公告 848,

036, SE 公告 7, 612, 309, FR 公告 2, 330, 731, GB 公告 1, 498, 615, DE 公告 2, 550, 156, 以及 IT 公告 1, 066, 672), 未审查的日本专利申请未决公开说明书 52 - 116417(相当于 US 专利 4, 132, 843, DE 公告 2612784, BE 公告 851, 794, NL 公告 7, 701, 247, SE 公告 7, 700, 744, FR 公告 2345428, 以及 GB 公告 1, 575, 020), 未审查的日本专利申请未决公开说明书 60 - 149572, 美国专利 4, 007, 215 和 DE 公告 2, 342, 603. 在这几篇文献中公开的含活性亚甲基保护的多异氰酸酯作为固化剂的热固性涂料组合物甚至在较低温度下也显示出优良的固化性. 不过, 含有这类保护的多异氰酸酯的涂料组合物具有差的贮存稳定性, 因此这种涂料组合物必须贮存在低温条件下.

美国专利 4, 439, 593; 4, 518, 522, 和 4, 677, 180 公开了通过将一种单官能化合物加入到保护的多异氰酸酯或含有保护的多异氰酸酯的涂料组合物中而改进含有活性亚甲基保护的多异氰酸酯的单组分涂料组合物的贮存稳定性的技术. 不过, 在这些专利文献的技术中, 当单官能化合物在制备单组分涂料组合物之前加到这些专利文献中公开和使用的保护的多异氰酸酯中时, 保护的多异氰酸酯的稳定性不利地下降. 所以, 特别是当用于以上专利文献的保护的多异氰酸酯和单官能化合物的混合物长时间贮存, 或者在高温条件下贮存, 然后用于生产单组分涂料组合物时, 所得涂料组合物的固化性会很差, 这很不利. 因此, 当上述专利文献中公开的保护的多异氰酸酯和单官能化合物的混合物要用于生产涂料组合物时, 该混合物在其制备后必须立即使用, 或必须贮存在低温条件下.

未审查的日本专利申请未决公开说明书 7 - 258381 (相当于美国专利 5, 466, 860, EP 公告 0653468, CA 公告 2135412, DE 公告 4338703, DE 公告 4405042) 公开了一项获得不出现发黄的保护的多异氰酸酯组合物的技术, 其中在一种不溶于反应介质的碱性化合物(如氢氧化锂)存在下, 使多异氰酸酯与一种活性亚甲基化合物反应, 和通过反应后过滤从反应混合物中除去该碱性化合物. 在此情况下, 虽然试图除去碱性化合物, 但所得保护的多异氰酸酯组合物一定会有高的 pH 值, 这很不利. 结果, 这种组合物稳定性差(见本说明书的比较例 3 和 6).

本发明人对解决传统的保护的多异氰酸酯带来的上述问题进行了广

泛深入的研究，开发出一种保护的多异氰酸酯组合物，这种组合物不仅甚至在高温条件下也显示出高稳定性，而且能长时间保持这种高稳定性。结果意外发现，一种保护的多异氰酸酯组合物甚至在高温条件下也显示出高的稳定性，而且能长时间保持这种高稳定性，所说的组合物包括一种通过用含至少一个活性来甲基化合物的保护由脂族和/或脂环族二异氰酸酯衍生的含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯的端异氰酸酯基获得的保护的多异氰酸酯，以及一种碱性化合物和酸性化合物的盐，或者该盐与酸性化合物的混合物，所述组合物的 pH 为 1.5 - 6.5。此外，本发明人发现，包括上述保护的多异氰酸酯和一种多羟基化合物的单组分热固性树脂组合物不仅具有优良的贮存稳定性，而且还具有优良的固化性，甚至在低温条件下亦如此。正是基于这些新发现便完成了本发明。

因此，本发明的主要目的是提供一种保护的多异氰酸酯组合物，这种组合物不仅甚至在高温条件下也具有高的稳定性，而且能长时间维持这种高稳定性。

本发明的另一目的是提供一种生产上述保护的多异氰酸酯组合物的方法。

本发明的又一目的提供一种包括上述保护的多异氰酸酯和一种多羟基化合物的单组分热固性树脂组合物，这种组合物不仅具有优良的贮存稳定性，而且还具有优良的固化性，甚至在低温条件下亦如此。

从以下详细说明和所附权利要求书中可见本发明的前述目的和其它目的、特点和优点。

本发明实质上提供一种保护的多异氰酸酯组合物，它包括：

一种通过用包括至少一种选自丙二酸二酯和乙酸乙酯的活性亚甲基化合物的保护剂保护由选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的至少一种二异氰酸酯衍生的、含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯的端异氰酸酯基而得到的保护的多异氰酸酯；以及

一种碱性化合物与酸性化合物的盐，或该盐与该碱性化合物或该酸性化合物的混合物，

所述碱性化合物选自  $C_1 - C_{20}$  金属醇盐，以及  
 所述酸性化合物选自磺酸及其衍生物以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$  酸酯，

所述组合物的 pH 值为 1.5 - 6.5。

为易于理解本发明，以下列举本发明的基本特点和不同的优选实施方案。

1. 一种保护的多异氰酸酯组合物，包括：

一种通过用包括至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物的保护剂保护由选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的至少一种二异氰酸酯衍生的、含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯的端异氰酸酯基而得到的保护的多异氰酸酯；以及

一种碱性化合物与酸性化合物的盐，或该盐与该酸性化合物的混合物，

所述碱性化合物选自  $C_1 - C_{20}$  金属醇盐，以及

所述酸性化合物选自磺酸及其衍生物以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$  酸酯，

所述组合物的 pH 为 1.5 - 6.5。

2. 按照前款 1 的组合物，其中含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯是氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

3. 按照前款 1 或 2 的组合物，其中含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯具有平均每分子多异氰酸酯 4.5 - 10 个官能异氰酸酯基。

4. 按照前款 1 - 3 中任一项的组合物，其中保护剂包括 30 - 90 当量% 丙二酸二酯和 70 - 10 当量% 乙酰乙酸酯的混合物，其中各当量% 值是基于丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的总量计。

5. 按照前款 1 - 4 中任一项的组合物，进一步包括至少一种化合物，选自甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，叔丁醇，戊醇，己醇，庚醇，辛醇，2-乙基-1-己醇，正丁基溶纤剂，丙二醇单甲醚，环己醇，苜醇，乙二醇，二甘醇，丙二醇，1,3-丙二醇，丁二醇，苯酚，甲酚，二甲苯酚，香芹酚，百里酚，儿茶酚，



丙酮肟， 甲乙酮肟和环己酮肟。

6. 一种生产保护的多异氰酸酯组合物的方法，该方法包括在一种碱性化合物的存在下，使由至少一种选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的二异氰酸酯衍生的含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯与一种包括至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物的保护剂反应以获得含该碱性化合物的反应混合物，以及使该反应混合物与一种酸性化合物反应，该酸性化合物的用量足以中和碱性化合物并使所得保护的多异氰酸酯组合物具有 1.5 - 6.5 的 pH 值，

所述碱性化合物选自  $C_1 - C_{20}$  金属醇盐，以及

所述酸性化合物选自磺酸及其衍生物以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$  酸酯。

7. 一种单组分热固性树脂组合物，包括一种按照上款 1 - 5 中任一项所述的保护的多异氰酸酯组合物和一种多羟基化合物，选自聚酯多醇，氟化多醇和丙烯酸系多醇。

以下详细介绍本发明。

用于本发明保护的多异氰酸酯组合物的保护的多异氰酸酯可采用传统方法制备，特别是采用使由至少一种选自脂族二异氰酸酯和脂

环族二异氰酸酯的二异氰酸酯衍生的含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯与一种包括至少一种选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的活性亚甲基化合物的保护剂反应。作为脂族二异氰酸酯，优选  $C_4 - C_{30}$  二异氰酸酯；作为脂环族二异氰酸酯，优选  $C_8 - C_{30}$  二异氰酸酯。这样的二异氰酸酯的例子包括四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯（以下简称作“HDI”）、2, 2, 4（或 2, 4, 4）-三甲基-1, 6-二异氰酸根合己烷、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯（以下简称作“IPDI”）、1, 3-双（二异氰酸根合甲基）环己烷和 4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。这些二异氰酸酯可以单独使用或混合使用。在上述二异氰酸酯中，优选 HDI 和 IPDI，以 HDI 为最佳，因为这些化合物易获得，而且可以有利地用于生产能形成耐候性优良的涂层的热固性树脂组合物。

在本发明中，优选含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯具有平均每分子多异氰酸酯 2 - 15、更优选 3 - 12、最佳 4.5 - 10 的官能异氰酸酯基。当使用官能多异氰酸酯基为平均每分子低于 2 的多异氰酸酯制备保护的多异氰酸酯组合物时，所得组合物与多羟基化合物的交联性差。所以，当这种组合物用于热固性树脂组合物以便获得具有满意的耐溶剂性和耐候性的最终涂层时，必须在高温下或长时间加热由热固性树脂组合物形成的涂层。另一方面，当使用官能异氰酸酯基的平均数为每分子高于 15 的多异氰酸酯来制备保护的多异氰酸酯组合物时，含有这种保护的多异氰酸酯组合物的热固性树脂组合物的缺点是必须向这种热固性树脂组合物中加入大量的流平剂以获得具有满意的光滑表面饰层的涂层。

每个多异氰酸酯分子官能异氰酸酯基的平均数意指键接到一个多异氰酸酯分子上的异氰酸酯基的平均数，并可以按下式计算：

多异氰酸酯数均分子量 × 多异氰酸酯中异氰酸酯基浓度

42（异氰酸酯基的分子量）

其中异氰酸酯基的浓度定义为异氰酸酯（NCO）基与多异氰酸酯的重量比。

由至少一种选自脂族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯的二异氰酸酯衍生的、含两个或多个端异氰酸酯基的多异氰酸酯的例子包括其各分子分别具有异氰脲酸酯结构、缩二脲结构、氨基甲酸乙酯结构、脲基甲酸酯结构以及脲二酮的多异氰酸酯。

对于由二异氰酸酯生产上述其分子中具有缩二脲结构的多异氰酸酯的方法，例如可参考审查的日本专利申请公报 42 - 001994（相当于美国专利 3, 358, 010）、审查的日本专利申请公报 45 - 021802（相当于美国专利 3, 644, 490）和美国专利 3, 124, 605。

对于由二异氰酸酯生产上述其分子中具有异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯的方法，例如可参考审查的日本专利申请公报 45 - 027982（相当于美国专利 3, 487, 080）、未审查的日本专利申请未决公开说明书 50 - 047988（相当于美国专利 3, 919, 218）、未审查的日本专利申请未决公开说明书 52 - 017484（相当于美国专利 4, 040, 992）和审查的日本专利申请公报 07 - 116163。

对于由二异氰酸酯生产上述其分子中具有氨基甲酸乙酯结构的多异氰酸酯的方法，例如可参考美国专利 3183112。

对于由二异氰酸酯生产上述其分子中具有脲基甲酸酯结构的多异氰酸酯的方法，例如可参考未审查的日本专利申请未决公开说明书 46 - 001671（相当于美国专利 3, 769, 318）和 GB 公告 994, 890。

对于由二异氰酸酯生产上述其分子中具有脲二酮结构的多异氰酸酯的方法，例如可参考审查的日本专利申请公报 45 - 012287（相当于 DE 公报 1670720 和 GB 公报 1, 153, 815）、未审查的日本专利申请未决公开说明书 59 - 33265（相当于美国专利 4, 668, 780）。

在上述多异氰酸酯中，其分子中具有异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯（以下常称之为“异氰脲酸酯多异氰酸酯”）为优选的，因为异氰脲酸酯多异氰酸酯可有利地用于获得能形成耐候性及耐热性优良的涂层的热固性树脂组合物。

一般来说，为了生产异氰脲酸酯多异氰酸酯，使用下述物质并按以下方式进行异氰脲酸酯形成反应。异氰脲酸酯形成反应一般是在催化剂存在下进行的。优选用于异氰脲酸酯形成反应的催化剂是碱性化合物。这种碱性化合物的例子有  $C_4 - C_{32}$ ，优选  $C_4 - C_{24}$  四烷铵氢氧化物，例如四甲铵氢氧化物，四乙铵氢氧化物或四丁铵氢氧化物，上述四烷铵的  $C_2 - C_{30}$ 、优选  $C_2 - C_{20}$  羧酸酯，例如乙酸酯、辛酸酯、十四酸酯或苯甲酸酯；羟基（ $C_4 - C_{32}$ ，优选  $C_4 - C_{24}$  烷基）铵的氢氧化物，例如三甲基羟乙铵、三甲基羟丙铵、三乙基羟乙铵或三乙基羟丙铵；上述羟基（ $C_4 - C_{32}$  烷基）铵的  $C_2 - C_{30}$ 、优选  $C_2 - C_{20}$  羧酸酯，例如乙酸酯、辛酸酯、己酸酯、十四酸酯或苯甲酸酯； $C_2 - C_{30}$ 、优选  $C_2 - C_{20}$  烷基羧酸如乙酸、正己酸、辛酸或十四酸的碱金属盐；上述烷基羧酸与锡、锌或铅的盐；以及含有氨基甲硅烷基的化合物，例如六亚甲基二硅氮烷。以用于该反应的二异氰酸酯的重量计，催化剂普通用量为 10wt.ppm~1.0wt.%。在异氰脲酸形成反应中，可以使用一种溶剂，也可以不使用。如果使用溶剂，该溶剂对异氰酸酯基必须为惰性的。反应一般在 20 - 160 °C、优选 40 - 130 °C 下进行。

当所需产物的产率达到预定高度时，可向反应系统中加磺酸、磷酸、磷酸酯等等停止反应。反应一般进行到达到 15 - 65 %、优选 20 - 55 % 的产率。反应时间一般为 1 - 10 小时，优选 2 - 6 小时。反应停止后，除去未反应的二异氰酸酯和溶剂，从而获得所需的多异氰酸酯。

在本发明中，特别优选的异氰脲酸酯多异氰酸酯是一种通过在异氰脲酸酯形成反应之前和/或之中使用羟基化合物进行氨基甲酸乙酯改性得到的氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯。获得氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯的方法的详细情况可参考例如未审查的日本专利申请未决公开说明书 57 - 47321，未审查的日本专利申请未决公开说明书 61 - 111371（相当于 EP - 155559 和美国专利 4, 582, 888）和未审查的日本专利申请未决公开说明书 6 - 312969（相当于 WO - 9418254 和 EP - 646608）。使用这种

氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯的优点不仅在于取得 4.5 - 10 的官能异氰酸酯基平均数(它是本发明最优选的范围)变容易,而且抑制了保护的多异氰酸酯结晶化的不利的出现。

可用于氨基甲酸乙酯改性的羟基化合物的例子包括  $C_1 - C_{20}$ 、优选  $C_1 - C_{15}$  单羟基化合物,例如甲醇、乙醇、异丙醇和苯酚;  $C_2 - C_{20}$ 、优选  $C_2 - C_{15}$  二羟基化合物,例如乙二醇、丙二醇、1, 3 - 丁二醇、戊二醇、己二醇、环己二醇、二羟甲基环己烷、新戊二醇和 2, 2, 4 - 三甲基 - 1, 3 - 戊二醇;  $C_3 - C_{20}$ 、优选  $C_3 - C_{15}$  多羟基化合物,例如三羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇; 以及多醇,例如丙烯酸多醇、聚酯多醇、聚醚多醇、脂族烃多醇、环氧树脂多醇和氟化多醇。聚酯多醇的具体例子包括由缩聚至少一种二元酸(例如,羧酸,如琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和对苯二甲酸)与至少一种多元醇(如,乙二醇,丙二醇,二甘醇,新戊二醇,1, 4 - 丁二醇,1, 6 - 己二醇,三羟甲基丙烷和甘油)得到的聚酯多醇; 以及通过例如开环聚合  $\epsilon$  - 己内酯与多元醇得到的聚己内酯。脂族烃多醇的具体例子包括具有端羟基的聚丁二烯及其氢化产物。聚醚多醇的具体例子包括由至少一种烯化氧(如,环氧乙烷或环氧丙烷)与至少一种多元醇(如,甘油或丙二醇)或与至少一种多官能化合物(如,乙二胺或乙醇胺)反应得到的聚醚多醇; 聚四亚甲基二醇; 以及在上述聚醚多醇存在下聚合丙烯酰胺等等得到的聚合物多醇。环氧树脂的具体例子包括酚醛清漆型、 $\epsilon$  - 甲基表氯醇型、环氧乙烷型、缩水甘油醚型、二醇醚型、环氧化脂族不饱和化合物型、环氧化脂肪酸酯型、多羧酸酯型、氨基缩水甘油基型、环氧化卤代化合物型以及间苯二酚型的化合物。

在这些羟基化合物中,优选三羟甲基丙烷、聚酯多醇和聚醚多醇。

这些羟基化合物可单独使用或混合使用。

在进行上述氨基甲酸乙酯改性时,所得反应混合物包括分别具有至少一种选自氨基甲酸乙酯结构、脲基甲酸酯结构和异氰脲酸酯结构的结构的多种多异氰酸酯。

为获得可有利地用于本发明的氨基甲酸乙酯改性的异氰酸酯多异氰酸酯，优选进行用羟基化合物的改性反应，以便氨基甲酸乙酯改性反应混合物具有的属于氨基甲酸乙酯结构和/或脲基甲酸酯结构中的羰基碳原子数与属于异氰酸酯结构中的羰基碳原子数之比为0.05-2.0，优选0.1-1.7，更优选0.2-1.5。通过例如核磁共振光谱或红外光谱测定上述两类碳原子各自的量获得上述比例。另外，当给出各物质加入量和反应系统中异氰酸酯基浓度时，通过按下式计算也可得到上述比：

$$\frac{\text{属于氨基甲酸乙酯结构} \\ \text{和/或脲基甲酸酯结构} \\ \text{中的羰基的碳原子数}}{\text{属于异氰酸酯结构} \\ \text{中的羰基的碳原子数}} = \frac{A}{S - E - A}$$

$$= \frac{r \times OH \times 2/56100}{\frac{D}{4200} - \frac{(1+r) \times R}{4200 \times (1-b)} - \frac{r \times OH \times 2}{56100}}$$

A：氨基甲酸乙酯改性反应混合物中存在的氨基甲酸乙酯结构和/或脲基甲酸酯结构的数目

S：用作原料的二异氰酸酯中异氰酸酯基的数目

E：氨基甲酸乙酯改性反应混合物中异氰酸酯基的数目

r：羟基化合物（改性剂）与用作原料的二异氰酸酯的重量比

OH：改性剂的羟值（mg-KOH/g）

D：用作原料的二异氰酸酯中异氰酸酯基的浓度（wt.%）

R：氨基甲酸乙酯改性反应混合物中异氰酸酯基的浓度

（wt.%）

b：溶剂与用于氨基甲酸乙酯改性反应的总物质量的重量比

羟基化合物的改性反应一般在 - 20 ~ 150 ℃，优选 0 - 100 ℃

下进行。

在本发明中，选自丙二酸二酯和乙酰乙酸酯的至少一种活性亚甲基化合物用作保护剂。

对于保护剂的组成，优选保护剂包括 20 - 100 当量%（更优选 30 - 90 当量%，最佳 40 - 80 当量%）丙二酸二酯和 80 - 0 当量%（更优选 70 - 10 当量%，最佳 60 - 20 当量%）乙酰乙酸酯。当高于 80 当量% 乙酰乙酸酯的保护剂用于获得保护的多异氰酸酯时，很可能产生问题，即：含有这种保护的多异氰酸酯的热固性树脂组合物在低温下具有差的固化性，因此由这种热固性树脂组合物形成的涂层要在高温下加热，以在多异氰酸酯和多羟基化合物之间产生足够的交联。

在本发明中，优选丙二酸二酯具有 5 - 23 个碳原子，更优选 5 - 15 个碳原子。丙二酸二酯的具体例子有丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二异丙酯、丙二酸二（正丙酯）、丙二酸二（正丁酯）、丙二酸乙酯（正丁酯）、丙二酸甲酯（正丁酯）、丙二酸乙酯（叔丁酯）、丙二酸甲酯（叔丁酯）、甲基丙二酸二乙酯、丙二酸二苄酯、丙二酸二苯酯、丙二酸苄酯甲酯、丙二酸乙酯苯酯、丙二酸（叔丁酯）苯酯和丙二酸亚异丙酯。这些丙二酸二酯可单独使用或混合使用。

在本发明中，优选乙酰乙酸酯具有 5 - 20 个碳原子，更优选 5 - 12 个碳原子。乙酰乙酸酯的例子有乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸正丙酯、乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸正丁酯、乙酰乙酸苄酯和乙酰乙酸苯酯。这些乙酰乙酸酯可单独使用或混合使用。

在本发明中，优选活性亚甲基化合物的用量应使活性亚甲基化合物与多异氰酸酯中端异氰酸酯基的当量比为 0.9:1 - 1.5:1，更优选 1:1 - 1.2:1。

在本发明中，多异氰酸酯的一部分端异氰酸酯基可与一种含活性氢的化合物如醇、酚、酰胺、咪唑、吡啶、硫醇、肟或胺而不是活性亚甲基化合物反应。含活性氢的化合物优选以多异氰酸酯中端异氰酸酯基的量计，以 30 当量% 或以下的量使用。

多异氰酸酯与含至少一种活性亚甲基化合物的保护剂的反应是在一种碱性化合物存在下进行的。这种碱性化合物起着促进多异氰酸酯和保护剂之间反应的作用，即催化作用。碱性化合物的例子有  $C_1 - C_{20}$ 、优选  $C_1 - C_{12}$  金属醇盐，例如甲醇钠、乙醇钠、酚钠和甲醇钾。

以多异氰酸酯的重量计，碱性化合物的用量为 0.01 - 5wt. %，优选 0.05 - 3wt. %，更优选 0.1 - 2wt. %。

多异氰酸酯和含至少一种活性亚甲基化合物的保护剂之间的反应可在无溶剂或溶剂中进行。

该反应一般在  $-20 - 150^\circ\text{C}$ 、优选  $0 - 100^\circ\text{C}$  的温度下进行。就反应时间来说，反应进行到直至多异氰酸酯的端异氰酸酯基含量变为 10mol% 或以下，优选 5mol% 或以下为止（以反应之前端异氰酸酯基含量计）。例如，该反应进行一段时间，优选 0.5 - 10 小时，更优选 1 - 6 小时。

多异氰酸酯和保护剂之间反应完毕后，再使含有碱性化合物的所得反应混合物与下述酸性化合物反应以中和碱性化合物并使所得保护的多异氰酸酯组合物具有 1.5 - 6.5 的 pH 值。也就是说，在保护的多异氰酸酯组合物中形成碱性化合物或酸性化合物的盐或该盐与该酸性化合物的混合物。

当上述反应得到的保护的多异氰酸酯组合物中所含的碱性化合物未用一种酸性化合物中和并保护原态时，对组合物的稳定性影响不利，因此，组合物随时间而劣化。举例来说，当保护的多异氰酸酯（其中碱性化合物未用酸性化合物未中和并保护原态）长时间或高温条件下贮存时，含有这种保护的多异氰酸酯组合物的单组分热固性树脂组合物的固化性必然很低。不过如上所述，通过中和保护的多异氰酸酯组合物中所含的碱性化合物，可以抑制含有保护的多异氰酸酯组合物的热固性树脂组合物的固化性下降，而这种固化性下降是在保护的多异氰酸酯组合物贮存



过程中传统上经常出现的。

用于中和碱性化合物的酸性化合物的例子包括磺酸及其衍生物，如甲磺酸、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸甲酯和对甲苯磺酸乙酯；以及磷酸和亚磷酸的  $C_1 - C_{50}$ 、优选  $C_1 - C_{30}$  酸性酯，例如磷酸乙酯、磷酸二乙酯、磷酸异丙酯、磷酸二异丙酯、磷酸丁酯、磷酸二丁酯、磷酸 2-乙基己酯、磷酸二(2-乙基己酯)、磷酸异癸酯、磷酸二异癸酯、酸性磷酸油基酯、酸性磷酸二十四烷基酯、酸性磷酸乙二醇酯、焦磷酸丁酯和亚磷酸二丁酯。上述酸性化合物可单独使用或混合使用。

以 1 当量所用的碱性化合物计，酸性化合物的用量为 0.3 - 3 当量、优选 0.5 - 2 当量、更优选 0.7 - 1.5 当量。

如上所述，在用酸性化合物中和碱性化合物之后得到的保护的多异氰酸酯组合物具有 1.5 - 6.5pH，优选 2 - 6.5pH。当保护的多异氰酸酯组合物的 pH 值超过 6.5 时，保护的多异氰酸酯组合物必须在低温下贮存，以尽可能抑制随时间推移而劣化。另一方面，当保护的多异氰酸酯组合物的 pH 值低于 1.5 时，用含有这种保护的多异氰酸酯组合物的涂料组合物涂布的基材易受腐蚀。

在本发明中，保护的多异氰酸酯组合物的 pH 值是通过用甲醇稀释多异氰酸酯组合物，以使所得混合物中多异氰酸酯组合物的浓度为 30wt.%，然后利用 pH 测定 20℃ pH 值而测定的。

在本发明中，为获得具有优良的贮存稳定性的单组分热固性树脂组合物，优选保护的多异氰酸酯进一步包括至少一种化合物，选自各含有活性氢的单官能和二官能化合物。

如上所述，美国专利 4,439,593；4,518,522 和 4,677,180 公开了通过向保护的多异氰酸酯或含有保护的多异氰酸酯的涂料组合物中加入一种单官能化合物而改进含有活性亚甲基保护的多异氰酸酯的单组分涂料组合物稳定性的一项技术。不过，在这些

专利文献的技术中，当单官能的化合物在制备单组分涂料组合物之前加入到这些文献中使用的保护的多异氰酸酯中时，保护的多异氰酸酯的稳定性不利地下降。所以，尤其是当上述专利文献中公开和使用的保护的多异氰酸酯混合物长时间贮存或在高温条件下贮存，再用于生产单组分涂料组合物时会使得所得涂料组合物的固化性很差，这很不利。因此，当保护的多异氰酸酯（在上述专利文献中公开）和单官能化合物的混合物用于生产涂料组合物时，混合物在其制备之后必须立即使用，或必须贮存在低温条件下。

另一方面，已出人意料地发现，当上述单官能化合物和/或二官能化合物加到本发明保护的多异氰酸酯组合物（该组合物包括一种活性亚甲基保护的多异氰酸酯，和一种碱性化合物与一种酸性化合物的盐，或该盐与该酸性化合物的混合物，其中保护的多异氰酸酯组合物具有 1.5 - 6.5pH 值）中时，含有单官能化合物和/或双官能化合物的所得保护的多异氰酸酯组合物可有利地用于生产不仅具有优良的贮存稳定性而且还具有优良的固化性的热固化树脂组合物。原因如下。与引起含该保护多异氰酸酯（公开并使用于上述专利文献中）和该单官能化合物的上述不稳定混合物的涂料组合物的固化能力降低的该混合物相反，本发明的保护多异氰酸酯组合物在加入单官能和/或双官能化合物时不会出现稳定性的不利降低。因此，即使含有单官能化合物和/或双官能化合物的本发明保护多异氰酸酯组合物长时间贮存或在高温条件下贮存后，该保护多异氰酸酯组合物可有利地用于生产不仅具有优异的贮存稳定性而且还有优异的固化能力的单组分型热固化树脂组合物。

当将包含含有单官能化合物和/或双官能化合物的本发明保护多异氰酸酯组合物单组分型热固化树脂组合物涂覆于基质上并通过热固化来形成涂层时，至少一部分单官能化合物和双官能化合物从涂层中挥发出来。单官能化合物和/或双官能化合物的实例包括醇类、酚类、酰胺类、咪唑类、吡啶类、硫醇类、脲类和胺类。在这些化合物当中，优选醇类、酚类和脲类，特别是醇类。

优选单官能化合物和双官能化合物的沸点不高于 250℃，优选

在 50 - 220 °C 范围内，更优选在 60 - 200 °C 范围内。具有上述沸点的醇，酚和脞的实例包括一元醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2-乙基-1-己醇、正丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、环己醇和苜醇；二元醇，如乙二醇、二甘醇、丙二醇，1, 3-丙二醇和丁二醇；酚类，如苯酚、甲酚、二甲苯酚、香芹酚、百里酚和儿茶酚；以及脞类，如丙酮脞、甲基乙基酮脞和环己酮脞。

可适当选择单官能化合物和/或双官能化合物的量；然而，该保护多异氰酸酯组合物通常可含单官能和/或多官能化合物的量相对于保护的多异氰酸酯端基来说为 10 - 500 当量%，优选 20 - 400 当量%，更优选 30 - 300 当量%。

将单官能化合物和/或双官能化合物加入本发明保护多异氰酸酯组合物中的时间并无特别限制。然而，单官能化合物和/或双官能化合物通常在多异氰酸酯和包含至少一种活性亚甲基化合物的保护剂之间的反应进行到 70% 或更高、优选 80% 或更高、更优选 90% 或更高程度时加入该保护的多异氰酸酯组合物中，该单官能化合物和/或双官能化合物可在用酸性化合物中和碱性化合物之前或之后加入该保护的多异氰酸酯组合物中。优选在用酸性化合物中和碱性化合物之前加入。

如上所述，本发明另一方面提供了一种单组分型热固化树脂组合物，该组合物包含本发明的保护多异氰酸酯组合物和一种多元醇。

用作该单组分型热固化树脂组合物的主组分的多元醇实例包括脂族烃多醇、聚醚多醇、聚酯多醇、环氧树脂多醇、氟化多醇和丙烯酸系多醇。脂族烃多醇的具体实例包括带端羟基和聚丁二烯和其氢化产物。聚醚多醇的具体实例包括可通过使至少一种烯化氧（如环氧乙烷或环氧丙烷）与至少一种多羟基醇（如甘油或丙二醇）反应或与至少一种多官能化合物（如乙二胺或乙醇胺）反应而得到的聚醚多醇；聚丁二醇；和可通过使丙烯酰胺等在上述聚醚多醇存在下聚合而得到的聚合物多元醇。聚酯多元醇的实例包括可通过至少一种二元醇（如羧酸，如丁二酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、马来酐、邻苯二甲酸酐、

间苯二甲酸和对苯二甲酸)与至少一种多羟基醇(如乙二醇、丙二醇、二甘醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷和甘油)的缩聚而得到的聚酯多醇;和可通过 $\epsilon$ -己内酯与多羟基醇的开环聚合得到的聚己酸内酯。环氧树脂的具体实例包括线性酚醛型、 $\beta$ -甲基表氯醇型、环状环氧乙烷型、缩水甘油醚型、二醇醚型、环氧化脂族不饱和化合物型、环氧化脂肪酸酯型、多羧酸酯型、氨基缩水甘油基型、环氧化卤化型和间苯二酚型化合物;和可通过用氨基化合物、聚胺化合物等对上述环氧树脂改性而得到的化合物。氟化多元醇的具体实例包括氟代烯烃单体与至少一种共聚单体的共聚物,该共聚单体如环己基乙烯醚、羟烷基乙烯醚和单羧酸的乙烯基酯[此类共聚单体例如公开于未审查的日本专利申请公开说明书 No.57-34107(对应于美国专利 No.4345057, GB 公开 No.2081727, FR 公开 No.2488260 和 DE 公开 No.3131441)和未审查的日本专利申请公开说明书 No.61-275311(对应于美国专利 No.4640966 和 4690968, EP 公开 No.180962 和 DE 公开 No.3581698)]。丙烯酸系多元醇的具体实例包括可通过至少一种其分子中带有至少一个活性氢的丙烯酸系单体与至少一种可与该丙烯酸系单体共聚的该丙烯酸系单体以外的共聚单体共聚而得到的化合物。其分子中带有至少一个活性氢的丙烯酸系单体的具体实例包括带至少一个活性氢的丙烯酸酯,如丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯和丙烯酸 2-羟丁酯;带至少一个活性氢的甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯和甲基丙烯酸 2-羟丁酯;带至少两个或多个活性氢的(甲基)丙烯酸酯,如甘油的(甲基)丙烯酸单酯和三羟甲基丙烷的(甲基)丙烯酸单酯;以及一种可通过 $\epsilon$ -己内酯与上述带至少一个活性氢的(甲基)丙烯酸酯开环聚合而得到的单体。其他可与上述单体共聚的共聚单体的实例包括丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯;甲基丙烯酸酯,如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯;以及一种

或多种其他可聚合共聚单体，如不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和衣康酸），不饱和酰胺（如丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺），苯乙烯，乙烯基甲苯，乙酸乙烯酯和丙烯腈。可用作与上述单体共聚的其他共聚单体的化合物还有可聚合的紫外线稳定的单体，如4-(甲基)丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，4-(甲基)丙烯酰氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶，1-丁烯酰基-4-丁烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，2-羟基-4-[3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基]二苯酮，它们在例如未审查的日本专利申请公开说明书No.1-261409（对应于美国专利No.523928，EP公开No.0337744，DE公开No.68921500和KR公开No.9404720）和未审查的日本专利申请公开说明书No.3-6273中有举例。

上述多醇中，尤其优选的是聚酯多醇、氟化多醇和丙烯酸系多醇。

优选用作本发明单组分型热固化树脂组合物的主组分的多元醇的羟值为10-300mg KOH/g（相对于其不挥发物）。

在本发明的单组分型热固化树脂组合物中，保护多异氰酸酯组合物中的保护异氰酸酯基团与多醇中的羟基的当量比由涂层的期望性能决定，但通常为0.1-2。

可额外将蜜胺树脂用于本发明的单组分型热固化树脂组合物中。蜜胺树脂的实例包括六甲氧基羟甲基蜜胺，甲基化和丁基化蜜胺，以及丁基化蜜胺。

本发明的单组分型热固化树脂组合物可含有通常用于本领域的添加剂和溶剂。添加剂的实例包括有机颜料，如喹吖酮颜料、偶氮颜料和酞菁颜料；无机颜料，如氧化钛、硫酸钡、碳酸钙和二氧化硅；其他颜料，如碳颜料、金属箔型颜料和防锈颜料；紫外线吸收剂，如受阻胺，苯并三唑和二苯酮；抗氧剂，如胺阻酚、磷、硫和酰肼；用于氨基甲酸乙酯形成反应的催化剂，如锡、锌和胺；均化剂；流变控制剂；以及颜料分散剂。若需要，可使用合适的溶剂。溶剂可以根据用途和目的从如下物质中任意选择：烃类，如苯、甲苯、二甲苯、环

己烷、溶剂油和石脑油；酮类，如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮；以及酯类，如乙酸乙酯、乙酸正丁酯和乙烯溶纤剂。这些溶剂可单独或混合使用。

下面参照如下参照实施例、实施例和对比例来更详细说明本发明，但不应认为是对本发明范围的限制。

用于参照实施例、实施例和对比例中的术语“份数”指重量份。在如下实施例和对比例中，各种性能按如下方法测定。

(1) 保护多异氰酸酯组合物的 pH 值测量

将保护多异氰酸酯组合物溶于甲醇中，使该多异氰酸酯组合物在所产生的溶液中的浓度为 30%（重量）。在 20℃ 下用数字型 pH 计（HM-30V 型，TOA Electronics Ltd., Japan 制造并销售测量该溶液的 pH 值。

(2) 保护多异氰酸酯组合物的稳定性评价：

分别由已在 50℃ 下贮存 1 个月的保护多异氰酸酯组合物和未贮存的新鲜保护多异氰酸酯组合物和未贮存的新鲜保护多异氰酸酯组合物制备两种不同的单组分型热固化树脂组合物样品。将所制得的两种树脂组合物样品单独在 80℃ 的烘箱中固化 30 分钟，从而得到一薄膜。将所得薄膜浸入丙酮 24 小时。对于各膜，计算重量残留率（%），将含有贮存过的保护多异氰酸酯组合物的热固化树脂组合物和含有未贮存过的新鲜保护多异氰酸酯组合物的热固化树脂组合物和含有未贮存过的新鲜保护多异氰酸酯组合物的热固化树脂组合物之间的重量残留率差用作该保护多异氰酸酯组合物稳定性的指数。稳定性按如下标准评价。

标准	重量残留率之差
○	不大于 5%
○	大于 5% 但不大于 10%
△	大于 10% 但不大于 15%
×	大于 15%

(3) 固化能力的测量

将包含保护多异氰酸酯组合物的单组分型热固化树脂组合物在

80 ℃ 或 90 ℃ 烘箱中固化 30 分钟，从而得到一薄膜。将所得薄膜在丙酮中浸泡 24 小时。对于所产生的薄膜，计算重量残留率。按下列标准评价固化能力。

标准	重量残留率
○	不小于 90 %
○	不小于 90 % 但小于 90 %
△	不小于 70 % 但小于 80 %
×	小于 70 %

(4) 贮存稳定性的评价:

将粘度用福特杯#4 ( JISK - 5400 ) 测定为 20 秒/20 ℃ 的含保护多异氰酸酯组合物的单组分型热固化树脂组合物在 40 ℃ 下贮存一个月，测量该热固化树脂组合物的粘度变化。将该树脂组合物的粘度变化作为贮存稳定性的指数。按下列标准评价贮存稳定性。

标准	粘度变化
○	低于 40 秒
×	不低于 40 秒

(5) 含有两个或多个异氰酸酯端基的多异氰酸酯的粘度测量:

将含有两个或多个异氰酸酯端基的多异氰酸酯的粘度定义为在 25 ℃ 下测得的粘度 ( m/a · s ) 。

使用数字型粘度计 ( DVM - B 型, TOKYO KEIKI Co.,Ltd.,Japan 制造并销售 ) 在 25 ℃ 和 60rpm 下测量粘度。

(6) 未保护多异氰酸酯基团的含量测量:

未保护多异氰酸酯中未保护多异氰酸酯基团的含量 ( wt% ) 按如下测定。

称量约 2g 多异氰酸酯用作样品。往该多异氰酸酯中加入 20ml 甲苯和 20ml 二正丁胺的 2N 甲苯溶液。所得混合物室温放置 15 分钟，使用 1N 盐酸对该混合物刊物反滴定。按下式确定未保护异氰酸酯基团的含量。指示剂使用溴甲酚绿。

$$\text{未保护异氰酸酯基团的含量 ( wt\% )} = \{ (\text{空白滴定的滴定率}) - (\text{样品滴定的滴定率}) \} \times 42 / \{ \text{样品重量 ( g ) } \times 1000 \} \times 100$$

空白滴定的滴定率指按与上述基本相同的方式进行滴定而得到的滴定率，不同的是未使用多异氰酸酯。

(7) 保护异氰酸酯基团的量的测定：

保护异氰酸酯基团的量 (wt%) 定义为保护异氰酸酯基团的异氰酸酯基团本身的量 (下文简称“保护异氰酸酯基团的量”)，以保护多异氰酸酯组合物为基准，通过按下式计算而确定：

$$\frac{[\text{多异氰酸酯的异氰酸酯基团含量 (wt\%)}] \times \text{多异氰酸酯重量}}{\text{保护多异氰酸酯组合物的重量 (用酸性化合物中和至 pH 值为 1.5 - 6.5 的最终反应混合物)}}$$

(8) 不挥发分含量的测定：

不挥发分含量测定如下：准确称量约 1.5g 保护多异氰酸酯组合物样品，在 105℃ 加热该样品 1 小时，然后测量加热样品的重量。由原样品重量和加热样品重量之间的差来确定不挥发分含量。

(9) 多元醇羟值的测量：

多元醇的羟值定义为中和 1g 多元醇中所含游离 OH 基团的乙酰化所需乙酸所需要的 KOH 量 (mg)。

多元醇羟值的测量按 JIS - K0070 进行。

(10) 多元醇酸值的测量：

多元醇的酸值定义为中和 1g 多元醇中所含游离脂肪酸所需要的 KOH 量 (mg)。

多元醇酸值的测量按 JIS - K0070 进行。

参照实施例 1 (多异氰酸酯的制备)

用氮气吹洗装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导入管的四颈烧瓶，然后在室温下加入 100 重量份 HDI (六亚甲基二异氰酸酯) 和 3.3 重量份三羟甲基丙烷。烧瓶内部温度升至 80℃，混合物于 80℃ 下搅拌 2 小时，从而进行氨基甲酸乙酯形成反应。在将烧瓶内部温度维持在 80℃ 的同时，将 0.03 重量份四丁基铵的 50wt% 正丁醇溶液逐渐加入该混合物中，以使反应体系的温度升高不大于 5℃，从而进行异氰脲酸酯形成反应。当所得反应混合物中多异氰酸酯基团的量基于反应混合物重量达到 36wt% 时，将 0.02 重量份 85% 磷



酸水溶液加入反应混合物中，从而终止反应。过滤所产生的反应混合物，从而得到滤液。使用转膜蒸发器从滤液中除去未反应的 HDI，从而得到一种氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯(下文称作“多异氰酸酯 - I”)。

对于所得到的多异氰酸酯 - I，粘度为  $2500\text{mPa} \cdot \text{S}(25^\circ\text{C})$ ，异氰酸酯基团量为  $19.5\text{wt} \%$  (以多异氰酸酯重量为基准)，而异氰酸酯官能基团的平均数目为  $5.1/\text{多异氰酸酯 - I 分子}$ 。

#### 参照实施例 2 (多异氰酸酯的制备)

用氮气吹洗装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的四颈烧瓶，然后在  $20^\circ\text{C}$  下加入 100 份 HDI。在将烧瓶内部温度维持在  $60^\circ\text{C}$  的同时，向 HDI 中逐渐加入 0.04 重量份四丁基乙酸铵的  $50\text{wt} \%$  正丁醇溶液，以使反应体系的温度升高不大于  $5^\circ\text{C}$ ，从而进行异氰脲酸酯形成反应。当所产生的反应混合物中异氰酸酯基团的量达到  $44\text{wt} \%$  时，将 0.03 重量份  $85 \%$  磷酸水溶液加入该反应混合物中，从而终止该反应。过滤所产生的反应混合物，从而得到一滤液。使用转膜蒸发器从该滤液中除去未反应的 HDI，从而得到一种异氰脲酸酯多异氰酸酯 - II。所得异氰脲酸酯多异氰酸酯(下文称作“多异氰酸酯 - II”)的粘度为  $1700\text{mPa} \cdot \text{s} (25^\circ\text{C})$ ，异氰酸酯基团含量为  $23.0\%$ 。所得多异氰酸酯 - II 的异氰酸酯官能基团的平均数目为  $3.2/\text{多异氰酸酯 - II 分子}$ 。

#### 实施例 1

用氮气吹洗装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的四颈烧瓶，然后在室温下加入 100 重量份多异氰酸酯 - I (在参照实施例 1 中得到)、52 重量份丙二酸二乙酯、21 重量份乙酰乙酸乙酯、39 重量份二甲苯和 0.7 重量份甲醇钠的  $28\text{wt} \%$  甲醇溶液。所产生的反应混合物在  $60^\circ\text{C}$  下反应 6 小时。

往所产生的反应混合物中加入 71 重量份正丁醇，然后在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时。所产生的混合物的 pH 值为 9.5。

往上面得到的混合物中加入 0.8 重量份磷酸二丁酯，得到最终的反应混合物。

多异氰酸酯 - I 的异氰酸酯基团的反应率为 99 %，这是由反应前后异氰酸酯浓度之差计算出来的，

上面得到的最终反应混合物的不挥发分含量为 60wt %。

期望的保护多异氰酸酯组合物以上述最终反应混合物得到。保护的异氰酸酯基团的量基于最终反应混合物为 6.9wt %。该保护多异氰酸酯组合物的 pH 值为 5.4。

### 实施例 2

用氮气吹洗装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的四颈烧瓶，然后在室温下加入 100 重量份多异氰酸酯 - I（在参照实施例 1 中得到）、62 重量份丙二酸二乙酯、13 重量份乙酰乙酸乙酯、39 重量份二甲苯和 0.7 重量份甲醇钠的 28wt% 甲醇溶液。所产生的反应混合物在 80 °C 下反应 6 小时。所产生的反应混合物的 pH 值为 9.5。

往所产生的反应混合物中加入 0.7 重量份磷酸 2 - 乙基己酯（JP - 508, JOHKOU Chemical Co., Ltd., Japan 制造并销售，酸值：298mgKOH/g）和 71 重量份正丁醇，然后在 80 °C 下搅拌 10 分钟。得到最终的反应混合物。

多异氰酸酯 - I 的异氰酸酯基团的反应率为 96 %。

上面得到的最终反应混合物的不挥发分含量为 60wt %。

期望的保护多异氰酸酯组合物以上述最终反应混合物得到。保护的多异氰酸酯基团的量基于最终反应混合物为 6.8wt %。该保护多异氰酸酯组合物的 pH 值为 5.3。

### 实施例 3-9 和对比例 1

在实施例 3-9 和对比例 1 中，按与实施例 1 基本相同的方式得到各种保护的多异氰酸酯组合物，不同的是如表 1 和表 2 所示改变各组分的类型和用量。所得保护多异氰酸酯组合物的性能按上述方法测量。结果示于表 1 和表 2。

### 对比例 2

按与实施例 1 基本相同的方式得到一种保护的多异氰酸酯组合物，不同的是未使用磷酸二丁酯。所得保护多异氰酸酯组合物的 pH

值为 9.5。其性能按上述方法测量。结果示于表 2。

### 对比例 3

按与实施例 1 基本相同的方式得到一种保护的多异氰酸酯组合物，不同的是如表 2 所示改变各组分的种类和用量。所得保护多异氰酸酯组合物的性能按上述方法测量。结果示于表 2。

### 对比例 4

用氮气吹洗装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器和氮气导管的四颈烧瓶，然后在室温下加入 100 重量份 HDI 衍生的异氰脲酸酯多异氰酸酯[Rhone-Poulenc Chimie, France 制造并销售，商标名为 Tolonat HDT/100（不挥发分含量：100wt%，异氰酸酯基团含量：21wt%）]和 100 重量份 Solvesso 100（Exxon Co., Ltd., U.S.A. 制造并销售的芳族溶剂）。所产生的混合物加热至 80℃。随后往加热的混合物中加入 1.2 重量份无水氢氧化锂。往所产生的混合物中逐渐加入 84 重量份丙二酸二乙酯，以使反应体系的温度不超过 90℃。在 90℃ 下进行反应，直到所产生的反应混合物中异氰酸酯基团的量达到 0.5wt%（以反应混合物重量为基准）。所产生的最终反应混合物的 pH 值为 9.9。

使用 1 $\mu$ m 孔径的过滤器过滤最终的反应混合物，从而使未反应的氢氧化锂与最终的反应混合物分离，得到一滤液。

该滤液的不挥发分含量为 63wt%。

保护的异氰酸酯基团的量基于该滤液的重量为 7.4wt%。滤液形式的保护多异氰酸酯组合物的 pH 值为 9.8。

### 实施例 10

将 100 重量份在实施例 1 中得到的保护多异氰酸酯组合物与 184 重量份 Acrylic a-80(Dainippon Ink & Chemicals Incorporated, Japan 制造并销售的丙烯酸系多元醇的商标名；不挥发分的羟值：100mgKOH/g，不挥发分含量：50wt%) 混合。往所产生的混合物中加入乙酸乙酯/甲苯/乙酸丁酯/二甲苯/丙二醇单甲醚乙酸酯的混合溶液（重量比：30/30/20/15/15/5）作稀释剂，使所得混合物的粘度为 20 秒/20℃（使用福特杯#4 按 JIS K-5400 测量），从

而得到一种单组分型热固化树脂组合物。将一部分所得单组分热固化树脂组合物使用空气喷枪涂于聚丙烯板上，使干燥时所产生的涂层厚度为  $50\mu\text{m}$ 。使用该涂层按上述方法来评价上面得到的单组分型热固化树脂组合物的固化能力。对于另一部分单组分型热固化树脂组合物，按上述方法评价贮存稳定性。

另一方面，将在实施例 1 中得到的保护多异氰酸酯组合物在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下贮存一个月。使用该贮存后的保护多异氰酸酯组合物按与上述基本相同的方式制备一种单组分型热固化树脂组合物。按上述方法测量由此得到的单组分型热固化树脂组合物的固化能力，并与使用在实施例 1 中得到的未贮存的新鲜保护多异氰酸酯组合物制得的上述单组分型热固化树脂组合物的固化能力比较，以评价在实施例 1 中得到的保护多异氰酸酯组合物的稳定性。

对保护多异氰酸酯组合物和单组分型热固化树脂组合物所作的评价结果示于表 3。

#### 实施例 11 - 18 和对比例 5

按基本与实施例 10 相同的方式制备单组分型热固化树脂组合物，不同的是按表 3 和 4 所示改变各组分的种类和用量。按上述方法评价在这些实施例 11 - 8 和对比例 5 中得到的各单组分型热固化树脂组合物的固化能力和贮存稳定性以及用于这些实施例 11 - 18 和对比例 5 中的各保护多异氰酸酯组合物的稳定性。结果示于表 3 和表 4。

#### 对比例 6 - 8

按基本与实施例 10 相同的方式制备单组分型热固化树脂组合物，不同的是按表 4 所示改变各组分的种类和用量。按上述方法评价在这些对比例 6 - 8 中得到的各单组分型热固化树脂组合物的固化能力和贮存稳定性以及用于这些对比例 6 - 8 中的各保护多异氰酸酯组合物的稳定性。结果示于表 4。从表 4 可看出，对于在这些对比例 6 和 8 中使用的各保护多异氰酸酯组合物，固化性能在贮存过程中下降。对于对比例 7 的单组分型热固化树脂组合物，固化能力不能令人满意。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	实施例 5
多异氰酸酯-I <sup>*1</sup> ,份	100	100	100	100	100	100
多异氰酸酯-II <sup>*2</sup> ,份						
T1890 <sup>*3</sup> ,份						
24A <sup>*4</sup> ,份						
P301 <sup>*5</sup> ,份						
HDT <sup>*6</sup> ,份						
丙二酸二乙酯,份	52	62	62	78	52	52
乙酰乙酸乙酯,份	21	13	13		21	21
二甲苯,份	39	39	39	40	39	39
正丁醇,份	71	71	71	73	71	71
碱性化合物, 甲醇钠 <sup>*7</sup> ,份	0.7	0.7	0.7		0.7	0.7
苯酚钠,份				0.4		
酸性化合物 DBP <sup>*8</sup> ,份	0.8			0.8	0.4	1.5
JP508 <sup>*9</sup> ,份		0.7				
p-TSA <sup>*10</sup> ,份			0.6			
不挥发分(%)	60	60	60	60	60	60
保护的多异氰酸酯 基团的量(%) <sup>*11</sup>	6.9	6.8	6.8	6.7	6.9	6.8
中和当量	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	2.0
中和前pH值	9.5	9.0	9.4	9.1	9.5	9.5
BPI的pH值	5.4	5.3	4.5	5.2	7.4	4.2

注:

\*1) 多异氰酸酯 - I: 在参照实施例 1 中得到的氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

\*2) 多异氰酸酯 - II: 在参照实施例 2 中得到的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

\*3) T1890: VESTANT T1890/100 ( IPDI 衍生的异氰脲酸酯多异氰酸酯, Huls Aktiengesellschaft, Germany 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 17.2%(IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯) )。

\*4) 24A: Duranate 24A - 100 ( HDI 衍生的缩二脲多异氰酸酯, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 23.5 % ) ( HDI: 六亚甲基二异氰酸酯) 。

\*5) P301: Duranate P301-75E (HDI 衍生的氨基甲酸乙酯多异氰酸酯, Asahi chemical Industry Co., Ltd., Japan 制造; 不挥发分: 75 %, 异氰酸酯含量: 13.0% ) 。

\*6) HDT: Tolonat HDT, 100 (HDI 衍生的异氰脲酸多异氰酸酯, Rhone-Poulenc Chimie, France 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 21.0% )

\*7) 甲醇钠的 28 % 甲醇溶液

\*8) DBP: 磷酸二丁酯

\*9) JP508: 磷酸 2 - 乙基己酯 ( Johoku chemical Co., Ltd., Japan 制造; 酸值: 298)

\*10) p-TSA: 对甲苯磺酸盐

\*11) 基于最终反应混合物的保护异氰酸酯基团的异氰酸酯基团 ( NCO ) 本身的量 ( wt % ) 。

表 2

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 2	对比例 3	对比例 4
多异氰酸酯-I <sup>*1</sup> ,份		73			100	100	
多异氰酸酯-II <sup>*2</sup> ,份	100						
T1890 <sup>*3</sup> ,份		27					
24A <sup>*4</sup> ,份			100				
P301 <sup>*5</sup> ,份				100			
HDT <sup>*6</sup> ,份							100
丙二酸二酯, 份	61	50	63	35	52		84
乙酰乙酸乙酯, 份	25	20	25	14	21	63	
二甲苯, 份	41	38	42	3	39	37	100 <sup>*7</sup>
正丁醇, 份	76	69	77	51	71	67	
碱性化合物, 甲醇钠 <sup>*8</sup> ,份	0.8	0.7	0.8	0.5	0.7	0.7	
苯酚钠, 份							1.2
酸性化合物 DBP <sup>*9</sup> , 份	0.8	0.8	0.8	0.6		0.7	
JP508 <sup>*10</sup>							
P-TSA <sup>*11</sup>							
不挥发分 (%)	60	60	60	60	60	60	63
保护的多异氰酸酯 基团的量 (%) <sup>*12</sup>	7.6	6.8	7.6	6.4	6.9	7.3	7.4
中和当量	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0	过滤 <sup>*13</sup>
中和前 pH 值	9.4	9.6	9.4	9.5	9.5	9.4	9.9
BPI 的 pH 值	5.2	5.4	5.3	4.9	9.5	5.4	9.8

注:

\*1) 多异氰酸酯 - I: 在参照实施例 1 中得到的氨基甲酸乙酯改性的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

\*2) 多异氰酸酯 - II: 在参照实施例 2 中得到的异氰脲酸酯多异氰酸酯。

\*3) T1890: VESTANT T1890/100 ( IPDI 衍生的异氰脲酸酯多异氰酸酯, Huls Aktiengesellschaft, Germany 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 17.2%(IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯)。

\*4) 24A: Duranate 24A-100 (HDI 衍生的缩二脲多异氰酸酯, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 23.5 %) ( HDI: 六亚甲基二异氰酸酯)。

\*5) P301: Duranate P301-75E (HDI 衍生的氨基甲酸乙酯多异氰酸酯, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan 制造; 不挥发分: 75 %, 异氰酸酯含量: 13.0%)。

\*6) HDT: Tolonat HDT/100 (HDI 衍生的异氰脲酸多异氰酸酯, Rhone-Poulenc Chimie, France 制造; 不挥发分: 100 %, 异氰酸酯含量: 21.0%)

\*7) 使用 Exxon Co., Ltd., U.S.A. 制造的 Solvesso 100 代替二甲苯。

\*8) 甲醇钠的 28 % 甲醇溶液

\*9) DBP: 磷酸二丁酯

\*10) JP508: 磷酸 2 - 乙基己酯 ( Johoku Chemical Co., Ltd., Japan 制造; 酸值: 298)

\*11) p-TSA: 对甲苯磺酸盐

\*12) 基于最终反应混合物的保护异氰酸酯基团的异氰酸酯基团 ( NCO ) 本身的量 ( wt % ) 。

\*13) 未中和, 但使用 1 $\mu$ m 孔经过滤器过滤。



表 3

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	对比例 5	实施例 14
保护的多异氰 酸酯组合物 (份)	实施例 1 100	实施例 2 100	实施例 3 100	实施例 4 100	对比例 1 100	实施例 5 100
A - 801 <sup>*1</sup> (份)	184	182	182	179	184	182
固化能力 80 ℃	○	○	○	○	○	○
90 ℃	○	○	○	○	○	○
TRC 的贮存稳 定性 <sup>*2</sup>	○	○	○	○	○	○
BPI 的稳定性 <sup>*3</sup>	○	○	○	○	○	○

注:

<sup>\*1</sup>) A - 801: Acrylic A-801(Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan 制造的丙烯酸系多元醇)

<sup>\*2</sup>) TRC: 单组分型热固化树脂组合物

<sup>\*3</sup>) BPI: 保护的多异氰酸酯

表 4

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	对比例 6	对比例 7	对比例 8
保护的多异氰 酸酯组合物 (份)	实施例 6 100	实施例 7 100	实施例 8 100	实施例 9 100	对比例 2 100	对比例 3 100	对比例 4 100
A - 801 <sup>*1</sup> (份)	203	182	203	171	184	195	198
固化能力 80 ℃	△	△	△	△	○	×	△
90 ℃	○	○	○	○	○	×	○
TRC 的贮存稳 定性 <sup>*2</sup>	○	○	○	○	○	○	×
BPI 的稳定性 <sup>*3</sup>	○	○	○	○	×	○	×

注:

<sup>\*1</sup>) A - 801: Acrylic A-801(Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan 制造的丙烯酸系多元醇)

<sup>\*2</sup>) TRC: 单组分型热固化树脂组合物

<sup>\*3</sup>) BPI: 保护的多异氰酸酯

本发明的保护多异氰酸酯组合物不仅在高温条件下具有高稳定性,而且能长时间维持这种高稳定性。该保护多异氰酸酯组合物可与多元醇组合,以提供即使在低温条件下也不仅具有优异的贮存稳定性而且具有优异的固化能力的单组分热固化树脂组合物。这一单组分型热固化树脂组合物可有利地用作汽车的面涂层和中间涂层材料;抗碎裂涂层材料;电沉积涂层材料;汽车部件的涂层材料;修补汽车的涂层材料;预涂的金属或金属产品如国产电气设备或商业和办公机器

的防锈钢板的涂层材料；建筑材料的涂层材料；塑料的涂层材料；粘合剂；粘合性赋予剂；密封剂等。