



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103772647 B

(45) 授权公告日 2016.05.11

(21) 申请号 201210397131.9

(22) 申请日 2012.10.18

(73) 专利权人 襄阳精信汇明科技股份有限公司  
地址 441003 湖北省襄樊市高新区长虹北路  
28号地矿小区6-4-202

(72) 发明人 周函韵 周建明 何绍群 刘加胜  
傅坚 宋亚莉

(74) 专利代理机构 襄阳中天信诚知识产权事务  
所 42218

代理人 何静月

(56) 对比文件

US 4677180 A, 1987.06.30,  
CN 101544742 A, 2009.09.30,  
CN 101440149 A, 2009.05.27,  
CN 101864671 A, 2010.10.20,

审查员 廖杨

(51) Int. Cl.

C08G 18/80(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C09D 175/04(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂及其制备方法,其主要由MDI、自制分子量调节剂、小分子三元醇、封闭剂和稳定剂在有机溶剂中反应而生成。制备方法分两步,第一步MDI与封闭剂反应制备分子量调节剂,第二步MDI在自制分子量调节剂作用下与三元醇预聚后再与封闭剂反应制备封闭型固化剂,最后加入贮存稳定剂。本发明特征:1、具有比封闭型TDI固化剂更低的解封温度,2、具有比MDI预聚物固化剂较高的NCO百分含量,3、具有较好的贮存稳定性,主要用作高温烘烤型聚氨酯涂料和胶粘剂的固化剂组分,适用于溶剂型和水溶型。

1. 一种封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂的制备方法,其步骤包括:

第一步制备分子量调节剂

制备分子量调节剂A

在反应釜中加入MDI和有机溶剂,搅拌均匀升温至40~60℃,分次加入经计量的封闭剂,加料速度以控制釜内温度在50~70℃为基准,加完料后升温到70~90℃,反应1~4小时,制得分子量调节剂A;

制备分子量调节剂B

i、在反应釜中加入MDI及有机溶剂,搅拌均匀,升温至40~60℃,分次加入经计量的小分子二元醇,在60~100℃反应2~4小时,制得MDI改性物; ii、降温至40~60℃,分次加入经计量的封闭剂,加料速度以控制釜内温度在50~70℃为基准,加完料后升温到70~90℃,反应1~4小时,制得分子量调节剂B;

第二步制备封闭型MDI固化剂

a、在反应釜中加入MDI及有机溶剂,升温至40~60℃,搅拌均匀,加入第一步制得的分子量调节剂A或/和B;

b、分次加入经计量的小分子三元醇,控制加料温度在50~70℃,时间1~3小时,再升温至70~90℃,反应2~5小时;

c、降温至40~60℃,分次加入经计量的封闭剂,控制温度在70℃以下,1~3小时加完,再升温至70~90℃反应1~4小时;

d、降温至60℃以下,加入稳定剂;

e、按产品固含量要求加入其它有机溶剂,搅拌均匀,出料,得封闭型MDI固化剂;

所述的分子量调节剂A的制备中,MDI:封闭剂的当量比为1:1~1.05;所述的分子量调节剂B的制备中,MDI:小分子二元醇:封闭剂的当量比为2:0.95~1:1~1.05;

所述的封闭型MDI固化剂的制备中,MDI、小分子三元醇和封闭剂的当量比,MDI:小分子三元醇:封闭剂为2:0.95~1:1.0~1.3;

所述分子量调节剂A或/和B质量,以固体质量计为MDI质量的5~25% ;

所述稳定剂质量为封闭剂质量的3~15%;

所述有机溶剂质量为反应物质量的15~50%。

2. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:所述的MDI为4,4'-MDI、4,2'-MDI、2,2'-MDI中的一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:所述的封闭剂为甲基乙基酮肟、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、2-甲基咪唑、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、己内酰胺、苯酚、邻苯二酚、叔丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:步骤i中,所述的小分子二元醇为3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、乙二醇、二甘醇、环己二醇、甲基丙二醇、TCD三环二醇、1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、二乙基戊二醇、1,2-丙二醇、四氢呋喃二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、丁基乙基丙二醇、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、羟基新戊酸羟基新戊醇酯、间苯二酚双羟乙基醚、氢醌双(2-羟乙基)醚、间苯二酚双羟丙基醚、间苯二酚双羟丙基乙基醚、2,5-二特丁基对苯二酚、一缩

二丙二醇、三丙二醇或乙基己二醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:步骤b中,所述的小分子三元醇为三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,3-丙三醇、1,2,6-己三醇、分子量小于500的聚氧化丙烯三醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:步骤d中,所述的稳定剂为沸点在100℃以下的一元醇化合物。

7. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:所述的稳定剂为乙醇、甲醇、异丙醇、叔丁醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

8. 根据权利要求1所述的一种封闭型MDI固化剂的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂为醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、丙酮、丁酮、环己酮、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、二氧六环、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺,其中的任意一种或两种以上的混合物。

9. 一种权利要求1至8任一项所述封闭型MDI固化剂的制备方法生产的封闭型MDI固化剂。

## 一种封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂,具体说是二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、小分子三元醇、异氰酸酯类封闭剂制备封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 封闭型多异氰酸酯固化剂是聚氨酯高温烤漆的主要成分之一,它的最主要优点是常温下与含活性氢基团(羟基、羧基、胺基等)的树脂组分能够长期稳定共存,因而能制成使用方便的单组份聚氨酯烘烤涂料,有溶剂型、水溶型和粉末型。聚氨酯高温烤漆经涂装施工后,在高温下,潜伏于涂料中的封闭基团能够被解封,释放出NCO活性基团,与树脂分子链上的羟基、羧基、氨基等发生化学反应,形成致密的交联结构,能显著提高聚酯树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂和环氧树脂等的附着力、强度、耐候性和耐蒸煮等性能。然而,现在国家对涂料行业的要求越来越高,不仅要有高性能,还要有环保性,这使得聚氨酯高温烤漆的发展面临新的挑战。

[0003] 目前国内聚氨酯涂料、胶粘剂和油墨使用的TDI固化剂的残留单体毒性问题已日益受到人们的关注,近几年有较多的文献资料公开了环保型MDI固化剂的研制情况,市场上也出现了一些取代TDI固化剂的MDI固化剂产品,但是,它们大都是以MDI预聚体、MDI三聚体的形式出现,主要用于室温固化工艺条件,而用于高温烘烤条件使用的封闭型固化剂仍然是以TDI和HDI为异氰酸酯主要原料制造的。封闭型TDI固化剂和HDI固化剂存在着如下缺点:1、游离单体毒性问题,尽管它们被封闭之后在室温下没有毒性释放出来,但是,在高温烘烤条件下会解封出-NCO,同时解封出游离TDI和HDI,由于它们的沸点较低,挥发速率较快,化学反应速度又较慢,来不及与羟基反应之前会扩散到空气中,对操作工人的身体造成更大的伤害,仍然存在着游离单体污染环境;2、解封温度较高,一般封闭型HDI固化剂的解封温度在140℃以上,封闭型TDI固化剂的解封温度在120℃以上,这不仅造成能源的浪费,而对于要求涂装温度在100度以下的热敏感元件、电子元件、塑料件等则不能使用。

[0004] MDI与TDI的性能相似,因为它们的分子结构都带有苯环和两个-NCO,不同点是MDI多带一个苯环,这导致其蒸汽压比较低,而且两个-NCO基团相距较远,周围无取代基,所以MDI的两个-NCO具有更大的反应活性。正是由于MDI的低毒性和高活性,所以它能很好地解决游离单体毒性问题,因此,若将MDI制成封闭型固化剂,它在高温工艺条件下被解封以后,即使有少量的游离MDI单体存在,它的高活性使其能迅速地与羟基反应,成为树脂的一部份;还因为MDI的高沸点、蒸发速率慢,挥发性小的优点,其对环境的影响比TDI小得多。而且,正是MDI分子结构多带了一个苯环,使得MDI固化剂赋予制品的强度性能比TDI固化剂有较大的提高。因此,无论从解决环保问题的角度考虑,还是提高产品性能的需要,研究封闭型MDI固化剂将是聚氨酯高温烤漆发展的一项重要措施。

[0005] MDI的高活性有助于降低预聚反应温度,若将其制备成封闭型固化剂,不仅封闭温度较低,而且解封温度也较低,目前还未见到有较成熟的研究封闭型MDI固化剂的报道。

[0006] 中国专利CN101544742B公开了一种部分封闭型聚氨酯固化剂,它是由MDI与少量低分子多元醇反应得到端-NCO基异氰酸酯预聚物,再用异氰酸酯封闭剂进行部分封闭的MDI固化剂,被封闭的NCO含量为1.0~5.0wt%,产品的有效NCO含量为12.0~13.0wt%。该专利进行部分封闭MDI预聚物的目的是为了了解决MDI预聚物中残留的4,4'-MDI单体活性太高,固化速度太快,容易造成施工前期固化快、后期慢的技术缺陷问题,而不是制造一种完全封闭的MDI固化剂。

[0007] 中国专利CN102504196A公开了一种封闭型MDI-TMP.Z固化剂的制备方法,权利要求介绍将封闭剂1,2,4-三甲基吡唑溶解于N,N-二甲基甲酰胺中,再将其滴加于MDI-TMP预聚体中反应制得。但是,MDI-TMP预聚体的制备方法是将MDI加入催化剂二月桂酸二丁基锡后滴加到TMP的有机溶剂中(实施例1-3的MDI是4,4'-MDI)反应制得。由于4,4'-MDI的高活性,带有的两个-NCO活性相同,该专利把含NCO的组份往含OH的组份滴加,滴加到等当点时,体系将大量放热,反应过程是很难控制的。

[0008] 从上所述,目前国内对封闭型MDI固化剂的研究正处于起步阶段,还无较完善的文献资料报道。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种全封闭型二苯基甲烷二异氰酸酯固化剂,它具有比封闭型TDI固化剂更好的环保性能和更低的解封温度,比MDI预聚物固化剂较高的NCO百分含量,良好的贮存稳定性,及优异的强度性能,主要用作高温烘烤型聚氨酯涂料和胶粘剂的固化剂组分,可制成溶剂型和水溶型。

[0010] 本发明的目的还在于提供上述固化剂的制备方法,通过本方法能使MDI固化剂的封闭变得象TDI固化剂的封闭一样,简单、稳定、可行。

[0011] 本发明目的通过下列措施来实现,将MDI溶于有机溶剂中,在分子量调节剂作用下,与小分子三元醇进行加成反应得到端-NCO预聚物,再与封闭剂反应制得封闭型固化剂,最后加入稳定剂而制得。

[0012] 所述的分子量调节剂有A、B两种,其中A由MDI与封闭剂在有机溶剂中反应而生成,MDI:封闭剂的当量比为1:1~1.05;其中B由MDI与小分子二元醇在有机溶剂中反应生成端头带-NCO的MDI改性物,MDI改性物再与封闭剂反应而生成,MDI:小分子二元醇:封闭剂的当量比为2:0.95~1:1~1.05;

[0013] 所述的封闭型MDI固化剂中,MDI、小分子三元醇和封闭剂的当量比,MDI:小分子三元醇:封闭剂为2:0.95~1:1.0~1.3;

[0014] 所述分子量调节剂A或/和B质量(以固体质量计)为MDI质量的5~25% ;

[0015] 所述稳定剂质量为封闭剂质量的3~15%;

[0016] 所述有机溶剂质量为反应物质量的15~50%;

[0017] 所述的MDI为4,4'-MDI、4,2'-MDI、2,2'-MDI中的一种或两种以上的混合物;

[0018] 所述的小分子三元醇为分子量小于500的三元伯醇;

[0019] 所述的封闭剂为含有活性氢的异氰酸酯端基封闭剂;

[0020] 所述的稳定剂为低沸点的、含有的活性氢可在室温下与解封出的NCO基团进行第二次封闭反应的化合物;

[0021] 所述的有机溶剂为酯类、酮类、芳烃类、醇类、或酰胺类化合物。

[0022] 本发明的封闭型MDI固化剂制备方法及其步骤包括：

[0023] 第一步自制分子量调节剂

[0024] 制备分子量调节剂A

[0025] 在反应釜中加入MDI和有机溶剂，搅拌均匀升温至40~60℃，分次加入经计量的封闭剂，加料速度以控制釜内温度在50~70℃为基准，加完料后升温到70~90℃，反应1~4小时，制得分子量调节剂A。

[0026] 制备分子量调节剂B

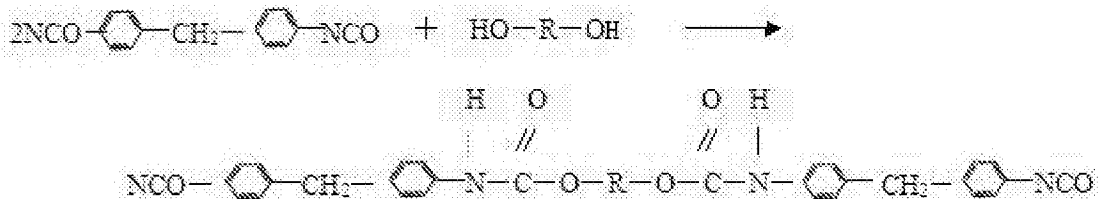
[0027] i、在反应釜中加入MDI及有机溶剂，搅拌均匀，升温至40~60℃，分次加入经计量的小分子二元醇，在60~100℃反应2~4小时，制得MDI改性物；ii、降温至40~60℃，分次加入经计量的封闭剂，加料速度以控制釜内温度在50~70℃为基准，加完料后升温到70~90℃，反应1~4小时，制得分子量调节剂B。

[0028] 第二步制备封闭型MDI固化剂

[0029] a、在反应釜中加入MDI及有机溶剂，升温至40~60℃，搅拌均匀，加入第一步制得的分子量调节剂A或/和B；b、分次加入经计量的小分子三元醇，控制加料温度在50~70℃，时间1~3小时，再升温至70~90℃，反应2~5小时；c、降温至40~60℃，分次加入经计量的封闭剂，控制温度在70℃以下，1~3小时加完，再升温至70~90℃反应1~4小时；d、降温至60℃以下，加入稳定剂；e、按产品固含量要求加入其它有机溶剂，搅拌均匀，出料，得封闭型MDI固化剂。

[0030] 本发明的分子量调节剂A和B的制备方法区别在于：B多了步骤i，即MDI与小分子二元醇反应生成端头带-NCO的MDI改性物，其化学反应式如下：

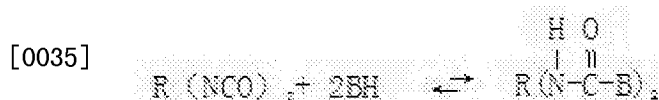
[0031]



[0032] 式中：R为小分子二元醇除羟基以外的部分结构。

[0033] 所述的小分子二元醇为3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、乙二醇、一缩二乙二醇、环己二醇、甲基丙二醇、TCD三环二醇、1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、二乙基戊二醇、1,2-丙二醇、二甘醇、四氢呋喃二醇、1,6-己二醇、三甲基戊二醇、丁基乙基丙二醇、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、羟基新戊酸羟基新戊醇酯、间苯二酚双羟乙基醚、氢醌双(2-羟乙基)醚、间苯二酚双羟丙基醚、间苯二酚双羟丙基乙基醚、2,5-二特丁基对苯二酚、一缩二丙二醇、三丙二醇或乙基己二醇，其中的任意一种或两种以上的混合物。

[0034] 本发明分子量调节剂A和B的共同特征是：分子两端头的-NCO都被封闭剂所封闭，因为反应物的官能团-NCO/活泼H的比值为1，其化学反应式如下：



[0036] 式中 $R(NCO)_2$ 为端头带-NCO的MDI或MDI改性物,BH为封闭剂。

[0037] 本发明的特征还在于:所述的封闭剂是含有活性氢的异氰酸酯端基封闭剂,为甲基乙基酮肟、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、2-甲基咪唑、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯、己内酰胺、苯酚、邻苯二酚、叔丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

[0038] 本发明制备封闭型MDI固化剂,步骤a中加入自制的分子量调节剂A或/和B,分子量调节剂的端头已被封闭,并不参加反应,它在反应体系中能够阻碍多聚体的生成,有利于MDI与小分子三元醇反应生成单分子预聚体,起到调节分子量作用,因此,本发明产品的粘度比较低。

[0039] 步骤b中,所述的小分子三元醇为分子量小于500的三元伯醇,优选三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,3-丙三醇、1,2,6-己三醇、分子量小于500的聚氧化丙烯三醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

[0040] 步骤d中,所述的稳定剂为低沸点的、含有的活性氢可在室温下与解封出的NCO基团进行第二次封闭反应的化合物,优选沸点在100℃以下的一元醇化合物,进一步优选乙醇、甲醇、异丙醇、叔丁醇,其中的任意一种或两种以上的混合物。

[0041] 本发明加入稳定剂的作用是保护已封闭的NCO基团,使封闭型MDI固化剂具有稳定的贮存性能。因为MDI的活性较高,解封温度较低,在贮存期间,可能受某种因素的影响,已封闭的-NCO可能会离解出来,这时稳定剂就可以在常温下与离解出的-NCO再次发生封闭反应,即第二次封闭,从而起到保护封闭NCO基团的作用;同时稳定剂又是一种低沸点的有机溶剂,它们在高温下能够迅速挥发,对树脂性能不产生影响;优选沸点在100℃以下的一元醇为稳定剂,是为了增加与水性树脂的相溶性,制成环保型水性封闭型固化剂。

[0042] 本发明的特征是体系中的每个分子的端头都被封闭剂所封闭,即全封闭,体系中还有能在室温下对解封出的-NCO进行第二次封闭的稳定剂,而且这类稳定剂还是一类低沸点的环保型溶剂。

[0043] 本发明所述的有机溶剂为醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、丙酮、丁酮、环己酮、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、二氧六环、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺,其中的任意一种或两种以上的混合物。

[0044] 本发明的特点是在高温下,不仅封闭的MDI预聚物端头能解封出-NCO,分子量调节剂的两端头也能解封出-NCO,即还原MDI分子或MDI改性物分子所带的两个-NCO,显然,本发明保留了较高的NCO百分含量。尤其是分子量调节剂A,在高温下能还原MDI分子,不仅使封闭型MDI固化剂具有较高的NCO百分含量,降低成本,提高产品性能,而且固化速度快,生产效率高。

[0045] 本发明充分利用了MDI的高活性优点,不仅在制备封闭型固化剂时的温度较低,而且解封温度也较低。由于不同的封闭剂有不同的封闭温度和解封温度,对于相同的封闭剂而言,本发明的封闭温度和解封温度比TDI封闭型固化剂要低10~30℃。这将有利于节省能源。

[0046] 本发明可制成溶剂型和水溶性封闭型固化剂,主要用于聚氨酯高温烤漆、高温复合胶粘剂,与溶剂型醇酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂等配套有良好的相溶性,与水性丙

烯酸乳液、聚氨酯乳液、氯丁胶乳等的配套稳定性良好。

[0047] 本发明封闭型MDI固化剂制造技术,使得MDI固化剂产品多元化,系列化,有利于其在各个领域的应用,更全面地代替TDI固化剂,为聚氨酯工业向绿色环保发展作出了贡献。

[0048] 本发明与现有技术相比具有如下优点:一、产品的NCOwt%较高。本发明的分子量调节剂在高温工艺条件下能解封出两端的-NCO,提高了固化剂的NCOwt%,降低了用户的综合成本,并提高了产品性能。二、封闭温度和解封温度都较低。本发明与TDI封闭型固化剂相比,封闭温度和解封温度都降低了10~30℃,有的配套产品解封温度可低至70℃,不仅节省了能源,降低了成本,而且还解决了热敏性塑料件的低温烘烤工艺问题。三、产品粘度较低。本发明的自制分子量调节剂有效地调节了MDI与TMP预聚物的分子量,因此,产品粘度比较低。四、贮存稳定性好。本发明的稳定剂是低沸点的、在室温下能对解封出的-NCO进行第二次封闭的有机溶剂,大大提高了封闭型MDI固化剂的贮存稳定性,并且对产品质量无任何不良影响。五、本发明为MDI系列固化剂增加了一个新品种,主要用于聚氨酯烤漆和烘烤型胶粘剂。

### 具体实施方式

[0049] 为了更好地实施本发明,现举出如下实施例对本发明作进一步的说明,但并不受限于此。

[0050] 以下实施例中,

[0051] 1、MDI-100为4,4'-MDI,其中2,4异构体含量 $\leq 2\%$ ;MDI-50为4,4'和2,4'-MDI混合物,其中2,4异构体含量占45到50%。

[0052] 2、检测固含量按国标《GB/T 2793-1995胶粘剂不挥发物含量的测定》进行。

[0053] 3、检测粘度按国标《GB/T2794-1995胶粘剂粘度的测定》进行。

[0054] 实施例1

[0055] 自制分子量调节剂A

[0056] 在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入125克MDI-100、100克醋酸乙酯和112克N,N-二甲基甲酰胺,升温至60℃搅拌均匀,再降温至40℃,滴加入87克甲基乙基酮肟,注意控制釜内温度缓慢上升,加完料后,升温到60~70℃反应0.5小时,70~80℃反应1.5小时,出料,制得固含量为50%的分子量调节剂A。

[0057] 自制分子量调节剂B

[0058] i、制备4,4'-MDI 改性物:在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入125克MDI-100、100克醋酸乙酯、124.5克N,N-二甲基甲酰胺,升温至60℃搅拌均匀,再降温至40℃,分五次加入49.5克氢醌双(2-羟乙基)醚,在40~60℃下反应2小时,70~80℃下反应1小时,制得4,4'-MDI改性物; ii、降温至40~60℃,滴加入50克乙酰丙酮,注意控制釜内温度缓慢上升,滴加完后,升温到60~70℃反应0.5小时,70~80℃反应1小时,出料,制得固含量为50%的分子量调节剂B。

[0059] 制备封闭型MDI固化剂

[0060] a、在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入250克MDI-50和50克醋酸乙酯和25克N,N-二甲基甲酰胺,搅拌均匀后加入44克分子量调节剂A;b、分四次加入44.7克三羟甲基丙烷,加料时间为2小时,控制釜内温度在50℃以下,加完料后缓慢升温至70~80℃,反应

2小时;c、降温至45℃,滴加入95克甲基乙基酮肟,1.5小时滴加完,再升温至80℃反应1.5小时;d、降温至60℃,加入稳定剂5.5克乙醇;e、加入溶剂35克环己酮,搅拌均匀,出料,得549克固含量为75%的封闭型MDI固化剂。经检测该固化剂外观为浅黄色透明粘稠液体,粘度为3500mpa.s。

[0061] 实施例2

[0062] 自制分子量调节剂A

[0063] 在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入125克MDI-100、100克醋酸乙酯和71克N,N-二甲基甲酰胺,升温至60℃搅拌均匀,再降温至40℃,滴加入46克无水乙醇,注意控制釜内温度缓慢上升,加完料后,升温到60~70℃反应0.5小时,70~80℃反应1小时,出料,制得固含量为50%的分子量调节剂A。

[0064] 自制分子量调节剂B

[0065] i、制备4,4'-MDI 改性物:在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入75克MDI-100和50克MDI-50、100克醋酸乙酯、98克N,N-二甲基甲酰胺,升温至60℃搅拌均匀,再降温至40℃,分五次加入29.5克3-甲基-1,5-戊二醇,在40~60℃下反应2小时,70~80℃下反应1小时,制得4,4'-MDI改性物;ii、降温至40~60℃,滴加入43.5克甲基乙基酮肟,注意控制釜内温度缓慢上升,滴加完后,升温到60~70℃反应0.5小时,70~80℃反应1小时,出料,制得固含量为50%的分子量调节剂B。

[0066] 制备封闭型MDI固化剂

[0067] a、在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入150克MDI-50、100克MDI-100和30克醋酸乙酯和30克丁酮,搅拌均匀后加入35克分子量调节剂A和50克分子量调节剂B;b、分四次加入40克三羟甲基乙烷,加料时间为2.5小时,控制釜内温度在50℃以下,加完料后缓慢升温至70~80℃,反应1.5小时;c、降温至45℃,分五次加入95克2-甲基咪唑,1.5小时加完,再升温至80℃反应2.5小时;d、降温至60℃,加入稳定剂5克乙醇和4克甲醇;e、加入溶剂13克甲苯和18克环己酮,搅拌均匀,出料,得570克固含量为75%的封闭型MDI固化剂。经检测该固化剂外观为浅黄色透明粘稠液体,粘度为3600mpa.s。

[0068] 实施例3

[0069] 分子量调节剂A、分子量调节剂B的制备方法同实施例1。

[0070] 制备封闭型MDI固化剂

[0071] a、在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入250克MDI-100、50克醋酸乙酯和35克N,N-二甲基甲酰胺,搅拌均匀后加入110克实施例1制备的分子量调节剂B;b、分五次加入44.7克1,2,6-己三醇,加料时间为1.5小时,控制釜内温度在50℃以下,加完料后缓慢升温至70~80℃,反应2小时;c、降温至45℃,分六次加入92克丙二酸二乙酯和42克丙酮肟,2小时加完,再升温至70~80℃反应2小时;d、降温至60℃,加入4克乙醇和6克叔丁醇;e、加入11克环己酮,搅拌均匀,出料,得644克固含量为75%的封闭型MDI固化剂。经检测该固化剂外观为浅黄色透明粘稠液体,粘度为4800mpa.s。

[0072] 实施例4

[0073] 分子量调节剂A、分子量调节剂B的制备方法同实施例1。

[0074] 制备封闭型MDI固化剂

[0075] a、在装有冷凝回流器的反应釜中,通N<sub>2</sub>保护,加入250克MDI-50、30克N,N-二甲基

甲酰胺和40克醋酸乙酯,搅拌均匀后加入80克实施例1制备的分子量调节剂A;b、分五次加入44.7克三羟甲基丙烷,加料时间为2小时,控制釜内温度在50℃以下,加完料后缓慢升温至70~80℃,反应1.5小时;c、降温至45℃,滴加入55克无水乙醇封闭剂,2小时加完,再升温至80℃反应1.5小时;d、降温至60℃,加入7克甲醇;e、加入13.5克丁酮,搅拌均匀,出料,得520克固含量为75%的封闭型MDI固化剂。经检测该固化剂外观为浅黄色透明粘稠液体,粘度为4100mpa.s。

[0076] 应用实施例1

[0077] 实施例1的产品和醇酸树脂混合制得单组份封闭型醇酸涂料,经70℃烘烤30分钟,制得的漆膜性能如下:光泽(60°): ≥ 95%;硬度:邵氏D65;冲击强度:508N.cm;附着力:1级;柔韧性:1mm。

[0078] 检验方法:光泽按GB9754-88、硬度按GB1730-79、冲击强度按GB1732-93、附着力按GB1720-89、柔韧性按GB1731-79标准。

[0079] 应用实施例2

[0080] 实施例3的产品和聚酯多元醇混合制得单组份封闭型聚氨酯胶粘剂,用于纯铝箔与CPP薄膜的粘接复合,经100℃烘烤20分钟后,按GB/T 2791-1995《胶粘剂T剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料》进行T型剥离强度试验,剥离强度为1180g/15mm,经蒸煮试验后的复合薄膜没有发现薄膜有分离现象。

[0081] 应用实施例3

[0082] 实施例4的产品和羟基丙烯酸酯乳液混合制得丙烯酸酯涂料,经130℃烘烤30分钟,制得的漆膜性能如下:光泽(60°): ≥ 95%;硬度 ≥ 邵氏D70;冲击强度:580N.cm;附着力:1级;柔韧性:1mm。