



(21) 申请号 201880060247.9	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2018.09.11	<i>C08G 18/79</i> (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	<i>C07C 265/04</i> (2006.01)
申请公布号 CN 111133024 A	<i>C08K 5/521</i> (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.05.08	<i>C08K 5/54</i> (2006.01)
(30) 优先权数据	<i>C08G 18/73</i> (2006.01)
17192033.3 2017.09.20 EP	<i>C08K 5/00</i> (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	<i>C08G 18/02</i> (2006.01)
2020.03.17	<i>C08K 5/134</i> (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	<i>C09D 175/04</i> (2006.01)
PCT/EP2018/074384 2018.09.11	<i>C08G 18/08</i> (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	(56) 对比文件
W02019/057539 DE 2019.03.28	CN 101111474 A, 2008.01.23
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司	JP 2004026962 A, 2004.01.29
地址 德国莱茵河畔路德维希港	US 5202358 A, 1993.04.13
(72) 发明人 H·谢弗 T·盖格尔 S·埃莫林	CN 104024219 A, 2014.09.03
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285	CN 101061067 A, 2007.10.24
专利代理师 周志明 钟守期	审查员 赵金玲

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

含有脂(环)族二异氰酸酯的多异氰酸酯的颜色稳定的固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及新的含有脂(环)族二异氰酸酯的多异氰酸酯的颜色稳定的组合物。

1. 一种多异氰酸酯组合物,其包含
 - (A) 至少一种通过使至少一种单体脂(环)族异氰酸酯反应获得的多异氰酸酯,其中至少一种多异氰酸酯的NCO含量为至少15重量%,
 - (B) 5至300重量ppm的至少一种选自甲硅烷基磷酸酯和甲硅烷基膦酸酯的含有至少一个三烷基甲硅烷基的甲硅烷基酯,基于组分(A)计,
 - (C) 至少一种空间位阻酚,
 - (D) 至少一种能够加速异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的反应的路易斯酸性有机金属化合物,
 - (E) 至少一种溶剂,
 - (F) 任选地至少一种其他抗氧化剂,和
 - (G) 任选地其他涂料添加剂。
2. 根据权利要求1所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种甲硅烷基酯(B)为甲硅烷基磷酸酯。
3. 根据权利要求1所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种甲硅烷基酯(B)为三(甲硅烷基)磷酸酯。
4. 根据权利要求3所述的多异氰酸酯组合物,其中所述三(甲硅烷基)磷酸酯为三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种甲硅烷基酯(B)的存在量为10至300重量ppm,基于组分(A)计。
6. 根据权利要求5所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种甲硅烷基酯(B)的存在量为30至200重量ppm,基于组分(A)计。
7. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种脂(环)族异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、4,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷和2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷。
8. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种多异氰酸酯(A)已使用基于羧酸铵、 α -羟烷基羧酸铵或氢氧化铵的催化剂而制备。
9. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种空间位阻酚(C)在每个芳环上具有恰好一个酚羟基,并且其中至少一个相对于酚羟基的邻位上带有任选取代的叔丁基。
10. 根据权利要求9所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种空间位阻酚(C)在每个芳环上具有恰好一个酚羟基,并且其中两个相对于酚羟基的邻位上带有任选取代的叔丁基。
11. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中所述至少一种路易斯酸性有机金属化合物(D)包含选自锡、锌、钛、锆和铋的金属。
12. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种多异氰酸酯(A)与至少一种溶剂(E)的重量比为9:1至2:8。
13. 根据权利要求12所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种多异氰酸酯(A)与至少一种溶剂(E)的重量比为9:1至6:4。
14. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种溶剂(E)选自

芳族烃、脂(环)族烃、酮、酯、醚、醚酯和碳酸酯。

15. 根据权利要求14所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种溶剂(E)选自包含主要是C₉和C₁₀芳族化合物的芳族烃的馏分,以及选自二烷基酮。

16. 根据权利要求15所述的多异氰酸酯组合物,其中至少一种溶剂(E)选自包含主要是C₉和C₁₀芳族化合物的芳族烃的馏分。

17. 根据权利要求1至4中任一项所述的多异氰酸酯组合物,其中存在至少一种其他抗氧化剂(F),并选自亚磷酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯和硫醚。

18. 一种稳定根据权利要求1至17中任一项所述的多异氰酸酯组合物的方法,其中将至少一种基于组分(A)计的量5至300重量ppm的甲硅烷基酯(B)、至少一种空间位阻酚(C)、至少一种路易斯酸性有机金属化合物(D)、至少一种溶剂(E)、任选地至少一种其他抗氧化剂(F)和任选地其他涂料组分(G)额外地添加到至少一种多异氰酸酯(A)中。

19. 一种制备聚氨酯涂料的方法,其包括使根据权利要求1至17中任一项所述的多异氰酸酯组合物与至少一种包含异氰酸酯反应性基团的粘合剂反应。

20. 一种制备聚氨酯涂料的方法,其包括使根据权利要求1至17中任一项所述的多异氰酸酯组合物与至少一种选自以下的粘合剂反应:聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚脲多元醇、聚醚醇、聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯改性的醇酸树脂、与烯丙基醚的共聚物以及来自所提及的物质组的共聚物或接枝聚合物。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚醚醇为聚醚多元醇。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚酯多元醇为聚碳酸酯。

23. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚丙烯酸酯多元醇为聚酯聚丙烯酸酯多元醇。

24. 根据权利要求20所述的方法,其中所述聚氨酯多元醇为聚酯聚氨酯多元醇和脂肪酸改性的聚酯聚氨酯多元醇。

25. 根据权利要求1至17中任一项所述的多异氰酸酯组合物在汽车表面整修或大型车辆涂饰领域中以及在农业和建筑领域的多用途车中在底漆、中涂、着色面层、底涂层和清漆中的涂料中的作为固化剂的用途。

含有脂(环)族二异氰酸酯的多异氰酸酯的颜色稳定的固化组合物

[0001] 本发明涉及新的包含脂(环)族二异氰酸酯的多异氰酸酯的颜色漂移稳定(farbdriftstabile)的组合物。本发明还涉及一种用于稳定多异氰酸酯组合物的方法、一种制备聚氨酯涂料的方法以及颜色漂移稳定的组合物在涂料中作为固化剂的用途。

[0002] JP4178370B2记载了由NCO封端的氨基甲酸酯预聚物(尤其是基于甲苯二异氰酸酯的NCO封端的氨基甲酸酯预聚物)、甲硅烷基磷酸酯和/或甲硅烷基膦酸酯以及溶剂组成的溶液,以及使用所述溶液的粘合剂或涂料。

[0003] 在实施例中具体描述的是三种基于甲苯二异氰酸酯的预聚物、一种基于亚甲基二苯基的预聚物和一种基于六亚甲基二异氰酸酯的预聚物。

[0004] US 8552137B2记载了在极性多异氰酸酯的情况下作为脱水剂(除水剂)的甲硅烷基化合物,尤其是涉及极性溶剂中的水分含量。实例中的多异氰酸酯为亲水化的多异氰酸酯,其包含:4.66%的包含13个碳原子和6个环氧乙烷单元的聚乙氧基化醇的磷酸酯,单/二取代比例为70/30;和4.66%的包含8个环氧乙烷单元的聚乙氧基化醇的磷酸酯,单/二取代比例为70/30;以及2.22%的用于中和的二甲基环己胺,并因此呈亲水性盐的形式。

[0005] WO 2005/089085记载了在双组分(2K)聚氨酯涂料中作为固化剂的多异氰酸酯组合物,其除包含用于异氰酸酯基团和对异氰酸酯基团具有反应性的基团之间的反应的催化剂之外,还包含选自空间位阻酚和仲芳基胺以及三烷基亚磷酸酯或三芳基亚磷酸酯的稳定剂混合物。在多异氰酸酯组合物的实例中,明确公开了异氰脲酸酯Tolonate HDT,其中二月桂酸二丁基锡用作催化剂在1:1:0.5的乙酸丁酯/甲基戊基酮/二甲苯中。

[0006] WO 2008/116895记载了在2-组分聚氨酯涂料中作为固化剂的多异氰酸酯组合物,其除包含用于异氰酸酯基团和对异氰酸酯基团具有反应性的基团之间的反应的催化剂之外,还包含选自空间位阻酚和膦酸酯的稳定剂混合物。

[0007] 在防止漂移的色彩稳定方面,仍可进行进一步的改善。

[0008] WO 2013060614记载了包含以下组分的多异氰酸酯组合物:(A)至少一种通过使至少一种单体异氰酸酯反应可获得的多异氰酸酯,(B)至少一种能够加速异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的反应的路易斯酸性(Lewis-acidic)有机金属化合物,(C)至少一种pKa小于4的布朗斯台德酸(**Brønsted acid**),(D)至少一种空间位阻酚,(E)至少一种溶剂,(F)任选地其他涂料添加剂。在涂料溶剂(如乙酸丁酯)中在二月桂酸二丁基锡的存在下,随着包含锡:磷=1:2的络合物的形成,布朗斯台德酸(如二(2-乙基己基)磷酸酯)形成沉淀物。

[0009] 本发明的一个目的是提供储存稳定的多异氰酸酯组合物,其已经包含用于异氰酸酯基团和与其反应的基团之间的反应的催化剂,并且在储存期间是颜色稳定的,并且其稳定作用相对于现有技术有所改善。此外,多异氰酸酯组合物不应具有明显的雾度。

[0010] 该目的通过包含以下组分的多异氰酸酯组合物实现:

[0011] - (A)至少一种通过使至少一种单体脂(环)族异氰酸酯反应可获得的多异氰酸酯,其中至少一种多异氰酸酯的NCO含量为至少15重量%,

[0012] - (B) 0.2至300重量ppm的至少一种选自甲硅烷基磷酸酯和甲硅烷基膦酸酯的甲硅

烷基酯,基于组分(A)计,

[0013] - (C) 至少一种空间位阻酚,

[0014] - (D) 至少一种能够加速异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的反应的路易斯酸性有机金属化合物,

[0015] - (E) 至少一种溶剂,

[0016] - (F) 任选地至少一种其他抗氧化剂,

[0017] - (G) 任选地其他涂料添加剂。

[0018] 这种多异氰酸酯组合物在储存过程中具有良好的随时间的颜色稳定性(“颜色漂移”),并且可与聚氨酯涂料中包含异氰酸酯反应性基团的组分反应。

[0019] 还已发现一种用于稳定多异氰酸酯组合物的方法、一种制备聚氨酯涂料的方法以及所述多异氰酸酯组合物在涂料中作为固化剂的用途。

[0020] 所使用的单体异氰酸酯可为脂族或脂环族的,在本文中简称为脂(环)族的。特别优选脂族异氰酸酯。

[0021] 脂环族异氰酸酯为包含至少一个脂环族环体系的那些。

[0022] 脂族异氰酸酯为仅包含直链或支链的那些,换言之无环化合物。

[0023] 单体异氰酸酯优选为带有恰好两个异氰酸酯基团的二异氰酸酯。

[0024] 原则上,具有平均多于两个异氰酸酯基团的高级单体异氰酸酯也是一种选择。其合适的实例包括三异氰酸酯,如三异氰酸根合壬烷和2'-异氰酸根合乙基2,6-二异氰酸根合己酸酯。

[0025] 这些单体异氰酸酯不含有任何大量的异氰酸酯基与自身的反应的产物。

[0026] 单体异氰酸酯优选为具有4至20个碳原子的异氰酸酯。典型的二异氰酸酯的实例为脂族二异氰酸酯,如四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-二异氰酸根合己烷)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯的衍生物(例如2,6-二异氰酸根合己酸甲酯或2,6-二异氰酸根合己酸乙酯)、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯,如1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-二异氰酸根合环己烷或1,2-二异氰酸根合环己烷、4,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷或2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷或1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷,或2,4-二异氰酸根合-1-甲基环己烷或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷,以及3(或4),8(或9)-双-(异氰酸根合甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷异构体混合物。

[0027] 特别优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯,和4,4'-或2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷,非常特别优选异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基1,6-二异氰酸酯,尤其优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯。

[0028] 还可存在所提及的异氰酸酯的混合物。

[0029] 异佛尔酮二异氰酸酯通常为混合物的形式,尤其是比例通常为约60:40至90:10(重量/重量)、优选70:30-90:10的顺式异构体和反式异构体的混合物的形式。

[0030] 二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯同样可为不同的顺式异构体和反式异构体的混合

物形式。

[0031] 对于本发明,不仅可使用通过使相应的胺光气化而获得的那些二异氰酸酯,而且可使用不使用光气(即通过无光气的方法)而制备的那些二异氰酸酯。根据EP-A-0 126 299 (US 4 596 678)、EP-A-126 300 (US 4 596679)和EP-A-355 443 (US 5 087 739),脂(环)族二异氰酸酯可例如通过使脂(环)族二胺与例如脲和醇反应而生成脂(环)族双氨基甲酸酯并且然后使所述酯热裂解为相应的二异氰酸酯和醇来制备,所述脂(环)族二异氰酸酯为如六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、亚烷基中具有6个碳原子的异构体脂族二异氰酸酯、4,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷或2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷和1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)。合成通常在循环方法中连续进行,并且任选地在N-未取代的氨基甲酸酯、碳酸二烷基酯和从反应过程中回收的其他副产物的存在下进行。以此方式获得的二异氰酸酯通常含有非常低的或甚至不可测量的氯化化合物级分,这例如在电子工业的应用中是有利的。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,所使用的异氰酸酯含有的可水解氯小于100ppm,优选小于50ppm,特别是小于30ppm且尤其是小于20ppm。这可例如通过ASTM方法D4663-98来测量。总氯的含量例如低于1000重量ppm,优选低于800重量ppm且更优选低于500重量ppm(水解后通过银量滴定法测定)。

[0033] 当然,还可使用已通过脂(环)族二胺与例如脲和醇的反应和获得的脂(环)族双氨基甲酸酯的裂解获得的那些单体异氰酸酯与已通过相应胺的光气化而获得的那些二异氰酸酯的混合物。

[0034] 可通过使单体异氰酸酯低聚而形成的多异氰酸酯(A)通常具有以下特征:

[0035] 所述化合物的平均NCO官能度通常至少为1.8,并且可最高达8,优选2至5且更优选2.4至4。

[0036] 低聚后异氰酸酯基团的含量以 $\text{NCO} = 42\text{g/mol}$ 计算为至少15重量%,优选至少20重量%。更优选地,低聚后异氰酸酯基团的含量为至少20重量%且至多30重量%。

[0037] 优选地,多异氰酸酯(A)为以下化合物:

[0038] 1) 具有异氰脲酸酯基团并衍生自脂族和/或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯。在此,特别优选基于六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的二异氰酸酯。存在的异氰脲酸酯特别为构成二异氰酸酯的环状三聚体的三(异氰酸根合烷基)异氰脲酸酯和/或三(异氰酸根合环烷基)异氰脲酸酯,或与其具有超过一个的异氰脲酸酯环的高级同系物的混合物。异氰酸根合异氰脲酸酯的NCO含量通常为15至30重量%,特别是15至25重量%,且平均NCO官能度为2.6至8。

[0039] 具有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯在较小程度上可还包含脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基,优选结合醇的含量小于2%,基于多异氰酸酯计。

[0040] 2) 具有脲二酮基团的多异氰酸酯,其具有脂族和/或脂环族键合的异氰酸酯基,特别是衍生自六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的那些。脲二酮二异氰酸酯为二异氰酸酯的环状二聚产物。

[0041] 具有脲二酮基团的多异氰酸酯经常以与其他多异氰酸酯、尤其是在1)中提及的那些多异氰酸酯的混合物形式而获得。具有脲二酮基团的多异氰酸酯的官能度典型地为2至3。

[0042] 这还包括具有任意组成的脲二酮/异氰脲酸酯混合物,尤其是其中单体脲二酮(二聚体)的含量为1-40%,尤其是3-15%,尤其是5-10%。

[0043] 为此,将二异氰酸酯在反应条件下转化,在所述条件下,既形成脲二酮基团又形成其他多异氰酸酯;或首先形成脲二酮基团,随后将它们转化成其他多异氰酸酯;或首先将二异氰酸酯转化成其他多异氰酸酯,然后将它们转化为含有脲二酮基团的产物。

[0044] 3) 具有脂环族或脂族键合的异氰酸酯基团的含缩二脲基团的多异氰酸酯,尤其是三(6-异氰酸根合己基)缩二脲或其与其高级同系物的混合物。这些具有缩二脲基团的多异氰酸酯的NCO含量通常为18重量%至24重量%,且平均NCO官能度为2.8至6。

[0045] 4) 具有脂族或脂环族键合的异氰酸酯基团的含脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基的多异氰酸酯,如例如通过使过量的二异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯)与一元醇或多元醇的反应而形成。这些具有脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基的多异氰酸酯的NCO含量通常为15重量%至24重量%,且平均NCO官能度为2.0至4.5。这种含脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基的多异氰酸酯可不经催化或优选在催化剂(例如羧酸铵或氢氧化铵,或脲基甲酸酯化催化剂,例如铋、钴、铈、Zn(II)或Zr(IV)化合物)的存在下——在每种情况下在一元醇、二元醇或多元醇、优选一元醇的存在下——而制备。

[0046] 这些具有脲基甲酸酯基和/或氨基甲酸酯基的多异氰酸酯经常与在1)中提及的多异氰酸酯以混合形式存在。

[0047] 5) 包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯,优选衍生自六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。这种包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯可由二异氰酸酯通过特定的催化剂(例如氟化氢磷(Phosphonium-hydrogen-difluorid))来制备。

[0048] 6) 例如从DE-A1 10013186或DE-A1 10013187已知的超支化多异氰酸酯。

[0049] 7) 所述多异氰酸酯在其制备后可转化为具有脂环族或脂族键合的异氰酸酯基团的含缩二脲基或含脲基甲酸酯基/氨基甲酸酯基的多异氰酸酯。缩二脲基团,例如,通过加入水或与胺反应而形成。脲基甲酸酯基/氨基甲酸酯基任选地在合适的催化剂存在下通过与一元醇、二元醇或多元醇、优选一元醇反应而形成。这些含缩二脲基或脲基甲酸酯基/氨基甲酸酯基的多异氰酸酯的NCO含量通常为15重量%至25重量%,且平均NCO官能度为3至8。

[0050] 8) 用于双固化应用的改性多异氰酸酯,即除在1)-7)中所述的基团之外,其还包含从形式上通过将具有NCO-反应性基团和可通过UV或光化辐射交联的基团加成至上述分子的多异氰酸酯基上而产生的那些基团。这些分子为例如(甲基)丙烯酸羟烷基酯和其他羟基-乙烯基化合物。

[0051] 上文列出的二异氰酸酯或多异氰酸酯还可至少部分地为封端形式。

[0052] 用于封端的化合物类别记载于D.A.Wicks,Z.W.Wicks,Progress in Organic Coatings,36,148-172(1999),41,1-83(2001)和43,131-140(2001)中。

[0053] 用于封端的化合物类别的实例为苯酚、咪唑、三唑、吡唑、脲、N-羟基酰亚胺、羟基苯甲酸酯、仲胺、内酰胺、CH-酸性环状酮、丙二酸酯或乙酰乙酸烷基酯。

[0054] 在本发明的一个优选实施方案中,多异氰酸酯选自异氰脲酸酯、缩二脲、脲基甲酸酯/(氨基甲酸酯)/异氰脲酸酯混合物、不对称异氰脲酸酯(亚氨基噁二嗪二酮),优选选自异氰脲酸酯、脲基甲酸酯/(氨基甲酸酯)/异氰脲酸酯混合物,并且更优选为含有异氰脲酸

酯基团的多异氰酸酯。

[0055] 在一个特别优选的实施方案中,多异氰酸酯包含含有异氰脲酸酯基团并衍生自六亚甲基1,6-二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0056] 在另一个优选的实施方案中,多异氰酸酯为包含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯的混合物,最优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的混合物。

[0057] 在一个特别优选的实施方案中,多异氰酸酯为包含主要是异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,其粘度为500-4000mPa*s;和/或为低粘度的任选地包含异氰脲酸酯和/或氨基甲酸酯的脲基甲酸酯,其粘度为150-1600mPa*s。

[0058] 在本说明书中,除非另有说明,否则粘度是根据DIN EN ISO 3219/A.3在23°C下在锥/板系统中以1000s⁻¹的剪切速率记录。

[0059] 制备多异氰酸酯的方法可如W0 2008/68198、尤其是其中的第20页第21行至第27页第15行所记载进行,其在此通过引证纳入本申请。

[0060] 可例如如其中第31页第19行至第31页第31行所述将反应中断,并且如第31页第33行至第32页第40行所述进行后处理,各自在此通过引证成为本申请的一部分。

[0061] 该反应可替代地且优选地如W0 2005/087828中针对 α -羟基羧酸铵催化剂所述进行。例如,可如W0 2005/087828中第11页第12行至第12页第5行所述将反应终止,其在此通过引证纳入本申请。

[0062] 反应可替代地如CN 10178994A或CN 101805304中所述进行。

[0063] 优选地,多异氰酸酯使用基于羧酸铵、 α -羟烷基羧酸铵或氢氧化铵的催化剂来制备。

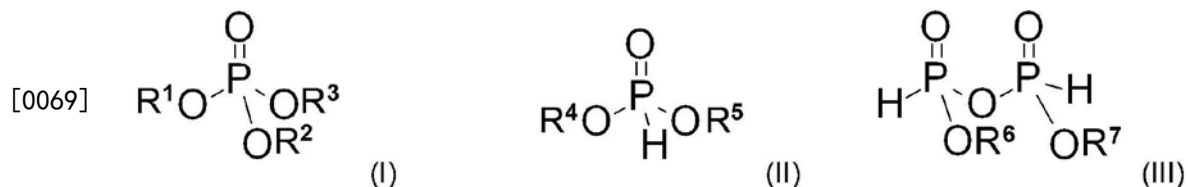
[0064] 在热不稳定的催化剂的情况下,另外还可通过将反应混合物加热至高于至少80°C、优选至少100°C、更优选至少120°C的温度来停止反应。为此,对于反应混合物的加热通常已经是足够的,如后处理中通过蒸馏除去未转化的异氰酸酯所需要的。

[0065] 在非热不稳定的催化剂和热不稳定的催化剂两种情况下,可在相对较低的温度下通过添加减活剂来停止反应。合适的减活剂的实例为氯化氢、磷酸、有机磷酸酯(如磷酸二丁酯或磷酸二乙基己酯),以及氨基甲酸酯(如氨基甲酸羟烷基酯)。

[0066] 这些化合物可以其本身添加或根据需要稀释成合适的浓度添加以停止反应。

[0067] 甲硅烷基酯(B)选自甲硅烷基磷酸酯和甲硅烷基膦酸酯。

[0068] 优选的甲硅烷基酯(B)为以下化合物:



[0070] 其中,R¹至R⁷基团各自独立地为三烷基甲硅烷基、烷基或氢,其中每种化合物必须含有至少一个三烷基甲硅烷基。R¹至R⁷基团优选地各自为三烷基甲硅烷基或烷基,其中每种化合物必须含有至少一个三烷基甲硅烷基。更优选地,所有R¹至R⁷基团均为三烷基甲硅烷基。

[0071] 烷基和三烷基甲硅烷基中的烷基优选为C₁-至C₁₈-烷基。

[0072] 优选地,三烷基甲硅烷基中的烷基相同。

[0073] 优选地,三烷基甲硅烷基中的烷基为甲基或乙基,更优选甲基。

[0074] 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯为特别优选的种类。

[0075] 特别优选的甲硅烷基酯(B)为甲硅烷基磷酸酯,尤其优选三(甲硅烷基)磷酸酯,最优选三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯。

[0076] 甲硅烷基酯(B)的添加量为0.2至小于300重量ppm,优选1至300重量ppm,更优选10至300重量ppm,最优选30至200重量ppm,基于组分(A)计。

[0077] 在本发明的上下文中,空间位阻酚(C)具有主要抗氧化剂的功能。这通常被本领域技术人员理解为意指清除自由基的化合物。

[0078] 这种空间位阻酚记载于例如WO 2008/116894中,优选在其中第14页第10行至第16页第10行记载的化合物,其在此通过引证纳入本公开内容。

[0079] 它们优选为在芳族环上具有恰好一个酚羟基的那些酚,且更优选在酚羟基的邻位、最优选在邻位和对位上具有取代基、优选烷基的那些酚,尤其是3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸烷基酯,或这些化合物的取代烷基衍生物。

[0080] 所述酚还可为具有多个酚基的多酚体系的组分,季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(例如 **Irganox®** 1010);亚乙基双(氧乙烯)双(3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯)(例如 **Irganox®** 245);3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基- α,α',α'' -(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(例如 **Irganox®** 1330);1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(例如 **Irganox®** 3114),每种产品均购自Ciba **Spezialitätenchemie**,现在的BASF SE。

[0081] 相应的产品可例如以以下商品名称获得:**Irganox®** (BASF SE)、购自Sumitomo的**Sumilizer®**、购自Great Lakes的**Lowinox®**、购自Cytec的**Cyanox®**。

[0082] 其他可能的实例为硫代二亚乙基双[3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯](例如 **Irganox®** 1035)和6,6'-二叔丁基-2,2'-硫代二对甲酚(例如 **Irganox®** 1081),均为BASF SE产品。

[0083] 优选2,6-双叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(CAS号6683-19-8;例如 **Irganox®** 1010)、3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基- α,α',α'' -(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(CAS号1709-70-2;例如 **Irganox®** 1330)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(CAS号27676-62-6;例如 **Irganox®** 3114)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(CAS号146598-26-7,例如 **Irganox®** 1135)和3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(CAS号2082-79-3,例如 **Irganox®** 1076)。

[0084] 特别优选2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT);3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(CAS号146598-26-7, **Irganox®** 1135)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(CAS号2082-79-3, **Irganox®** 1076)和季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯

基)丙酸酯(CAS号6683-19-8;例如**Irganox®**1010)。

[0085] 有用的路易斯酸性有机金属化合物(D)的实例包括锡化合物,如有机羧酸的锡(II)盐,例如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、双(乙基己酸)锡(II)和二月桂酸锡(II);以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二甲基锡、二乙酸二丁基锡、二丁酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡和二乙酸二辛基锡。

[0086] 进一步优选的路易斯酸性有机金属化合物为锌盐,例如二乙酸锌(II)和二辛酸锌(II)。

[0087] 所使用的无锡和无锌替代物包括铋、锆、钛、铝、铁、锰、镍和钴的有机金属盐。

[0088] 这些无锡和无锌替代物为,例如四乙酰丙酮锆(例如购自King Industries的**K-KAT®**4205);二酸锆(Zirkoniumdionate)(例如购自King Industries的**K-KAT®**XC-9213;XC-A 209和XC-6212);铋化合物,更特别是三羧酸盐(例如购自King Industries的**K-KAT®**348、XC-B221;XC-C227、XC 8203);二酸铝(例如购自King Industries的**K-KAT®**5218)。另外,无锡和无锌催化剂还可例如以来自Borchers的商品名称**Borchi®**Kat、来自Evonik的**Tego®**、来自TIB Chemicals的TIB**Kat®**或来自Shepherd, Lausanne的**BICAT®**提供。

[0089] 铋和钴催化剂、铈盐(如辛酸铈)和铯盐也可用作催化剂。

[0090] 铋催化剂尤其为羧酸铋,尤其是辛酸铋、乙基己酸铋、新癸酸铋或新戊酸铋;例如购自King Industries的**K-KAT®**348和XK-601、购自TIB Chemicals的**TIBKAT®**716、716LA、716XLA、718、720、789,以及购自Shepherd Lausanne的那些,以及例如铋有机基和锌有机基的催化剂混合物。

[0091] 其他金属催化剂记载于Blank等人的Progress in Organic Coatings,1999,第35卷,第19-29页中。

[0092] 这些催化剂适用于基于溶剂的体系、基于水的体系和/或封端体系。

[0093] WO 2004/076519和WO 2004/076520中记载了尤其是用于封端的多异氰酸酯的转化的钼催化剂、钨催化剂和钒催化剂。

[0094] 铯盐也可用作催化剂。合适的铯盐包括使用以下阴离子的化合物: F^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $S_2O_2^{2-}$ 、 $S_2O_4^{2-}$ 、 $S_2O_5^{2-}$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $S_2O_7^{2-}$ 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $(OC_nH_{2n+1})^-$ 、 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 、 $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ 和 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$,其中n表示数值1至20。优选其中阴离子符合式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 和 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ 的羧酸铯,其中n为1至20。特别优选的铯盐具有作为阴离子的通式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 的一元羧酸盐,其中n表示数值1至20。在这方面,应特别提及甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐和2-乙基己酸盐。

[0095] 优选的路易斯酸性有机金属化合物为二乙酸二甲基锡、二丁酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二乙酸锌(II)、二辛酸锌(II)、乙酰丙酮锆和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸锆,以及铋化合物。

[0096] 特别优选二月桂酸二丁基锡。

[0097] 此外,还存在至少一种溶剂(E)。

[0098] 可用于多异氰酸酯组分以及用于粘合剂组分和任何其他组分的溶剂为不具有对异氰酸酯基团或封端的异氰酸酯基团具有反应性的任何基团并且多异氰酸酯可在其中溶解至少10重量%、优选至少25重量%、更优选至少50重量%、甚至更优选至少75重量%、特别是至少90重量%且尤其是至少95重量%的那些。

[0099] 所述溶剂的实例为芳族烃(包括烷基化的苯和萘)和/或脂(环)族烃及其混合物、酮、酯、烷氧基化的链烷酸烷基酯、醚、醚酯,或所述溶剂的混合物。

[0100] 优选的芳族烃混合物为包含主要是芳族C₇至C₁₄烃的那些,并且可具有110°C至300°C的沸点范围,特别优选甲苯、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、三甲基苯异构体、四甲基苯异构体、乙苯、枯烯、四氢化萘,以及包含这些化合物的混合物。

[0101] 实例包括购自ExxonMobil Chemical的**Solvesso®**系列,特别是**Solvesso®**100(CAS号64742-95-6,主要是C₉和C₁₀-芳族化合物,沸程约154°C-178°C)、**Solvesso®**150(沸程约182°C-207°C)和**Solvesso®**200(CAS号64742-94-5),以及购自Shell的**Shellsol®**系列、购自Petrochem Carless的**Caromax®**(例如**Caromax®**18)和购自DHC的**Hydrosol®**(例如**Hydrosol®**A 170)。由石蜡烃、环石蜡烃和芳族化合物组成的烃混合物也可以以Kristalloel(例如Kristalloel 30,沸点范围约158-198°C或Kristalloel 60: CAS号64742-82-1)、石油溶剂油(例如同样为CAS号64742-82-1)或溶剂石脑油(Solventnaphtha)(轻:沸点范围约155-180°C,重:沸点范围约225-300°C)商品名称商购获得。所述烃混合物的芳族化合物含量通常大于90重量%,优选大于95重量%,特别优选大于98重量%且非常特别优选大于99重量%。可能有利的是,使用具有特别地减少的萘含量的烃混合物。

[0102] 脂(环)族烃包括例如十氢化萘、烷基化十氢化萘,以及直链或支链烷烃和/或环烷烃的异构体混合物。

[0103] 脂族烃的含量通常小于5重量%,优选小于2.5重量%且更优选小于1重量%。

[0104] 酯为例如乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯和乙酸2-甲氧基乙酯。

[0105] 醚为例如二噁烷,以及乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇或三丙二醇的二甲基醚、二乙基醚或二正丁基醚。

[0106] 酮为例如丙酮、二乙基酮、乙基甲基酮、异丁基甲基酮、甲基戊基酮、环己酮和叔丁基甲基酮。

[0107] 醚酯为例如乙氧基丙酸乙酯EEP、乙酸甲氧基甲酯、乙酸丁氧基乙酯BGA、乙酸乙氧基-1-甲基乙酯、乙酸甲氧基-1-甲基乙酯。

[0108] 优选的溶剂为乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、乙酸2-甲氧基乙酯、甲基戊基酮及其混合物,尤其是与上述详细的芳族烃混合物,尤其是二甲苯和**Solvesso®**100。

[0109] 这种混合物可以体积比为5:1至1:5、优选体积比为4:1至1:4、更优选体积比为3:1至1:3且最优选体积比为2:1至1:2来制备。

[0110] 优选的实例为乙酸丁酯/二甲苯,乙酸甲氧基丙酯/二甲苯1:1,乙酸丁酯/溶剂石

脑油100 1:1,乙酸丁酯/**Solvesso®** 100 1:2和Kristalloel30/**Shellsol®**A 3:1。

[0111] 已发现,溶剂针对目标设计 (Aufgabenstellung) 在不同程度上存在问题。包含酮或芳族混合物 (例如溶剂石脑油混合物) 的多异氰酸酯组合物对于在储存过程中的色值发展 (Farbzahleinstellung) 是特别重要的。相比之下,酯、醚、比较窄的芳族馏分 (如二甲苯及其异构体混合物) 的问题较少。令人惊讶的是,类似于芳族混合物,二甲苯同样带有可参与颜色发展的苯型氢原子。另一个因素为,取决于来源和储存时间,在用于多异氰酸酯组合物时溶剂石脑油混合物可对色值漂移 (Farbzahldrift) 具有明显不同的影响。

[0112] 此外,可存在其他抗氧化剂 (F)。

[0113] 其他抗氧化剂优选选自亚磷酸酯、亚磷酸酯 (Phosphoniten)、磷酸酯和硫醚。其他主要抗氧化剂例如仲芳基胺。

[0114] 亚磷酸酯为 $P(OR^a)(OR^b)(OR^c)$ 类型的化合物,其中 R^a 、 R^b 、 R^c 为相同或不同的脂族或芳族基团 (其还可形成环状或螺环结构)。

[0115] 优选的亚磷酸酯记载于 WO 2008/116894 中,特别是其中的第 11 页第 8 行至第 14 页第 8 行中,其通过引证纳入本公开内容。

[0116] 优选的磷酸酯记载于 WO 2008/116895 中,特别是其中的第 10 页第 38 行至第 12 页第 41 行中,其通过引证纳入本公开内容。

[0117] 特别优选单烷基磷酸酯和二烷基磷酸酯以及二烷基二磷酸酯。



[0119] 其实例为单- C_1 至 C_{12} -烷基磷酸酯和二- C_1 至 C_{12} -烷基磷酸酯及其混合物,优选二烷基磷酸酯,更优选具有 C_1 -至 C_8 -烷基的那些,最优选具有 C_1 -至 C_8 -烷基的那些且尤其是具有 C_1 -、 C_2 -、 C_4 -或 C_8 -烷基的那些。

[0120] 二烷基磷酸酯中的烷基可相同或不同;它们优选是相同的。

[0121] C_1 -至 C_{12} -烷基的实例为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基、2-乙基己基和2-丙基庚基,优选磷酸二正辛酯 **Irgafos®** OPH (参见上图)、磷酸二正丁酯和二 (2-乙基己基) 磷酸酯,尤其是磷酸二正辛酯。

[0122] 磷酸的用量通常为 10 至 1000 重量 ppm,优选 20 至 600 重量 ppm 且更优选 50 至 300 重量 ppm,基于多异氰酸酯计。

[0123] 优选的硫醚记载于 WO 2008/116893 中,特别是在其中的第 11 页第 1 行至第 15 页第 37 行中,其通过引证纳入本公开内容。

[0124] 可使用的其他涂料添加剂 (G) 的实例包括:UV 稳定剂 (如 UV 吸收剂) 和合适的自由基清除剂 (尤其是 HALS 化合物,受阻胺光稳定剂)、干燥剂、抗静电剂、阻燃剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂、粘度调节剂、增塑剂或螯合剂。优选 UV 稳定剂。

[0125] 合适的 UV 吸收剂包括草酰苯胺、三嗪和苯并三唑 (苯并三唑可例如作为 BASF SE 的

Tinuvin®级购得)和二苯甲酮(例如购自BASF SE的**Chimassorb®** 81)。优选例如95%苯丙酸,3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-、C7-9-支链和直链的烷基酯;5%乙酸1-甲氧基-2-丙酯(例如**Tinuvin®**384)和 α -[3-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]-1-氧代丙基]- ω -羟基聚(氧代-1,2-乙二基)(例如**Tinuvin®** 1130),均为例如BASF SE的产品。DL- α -生育酚、生育酚、肉桂酸衍生物和氰基丙烯酸酯同样可用于该目的。

[0126] 它们可单独使用或与合适的自由基清除剂一起使用,实例为空间位阻胺(常常也称为HALS或HAS化合物;位阻胺(光)稳定剂),如2,2,6,6-四甲基哌啶;2,6-二叔丁基哌啶或其衍生物,例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。它们可例如作为BASF SE的**Tinuvin®**产品和**Chimassorb®**产品获得。然而,优选与路易斯酸联合使用的是N-烷基化的那些受阻胺,实例为双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯(例如购自BASF SE的**Tinuvin®** 144);双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯的混合物(例如购自BASF SE的**Tinuvin®** 292);或N-(0-烷基化)的那些受阻胺,例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯,与1,1-二甲基乙基氢过氧化物和辛烷的反应产物(例如购自BASF SE的**Tinuvin®** 123),且尤其是HALS-三嗪“2-氨基乙醇,与环己烷的反应产物和过氧化的N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺-2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪反应产物”(例如购自BASF SE的**Tinuvin®** 152)。

[0127] 干燥剂为例如对甲苯磺酰基异氰酸酯(例如购自Borchers/OMG的添加剂TI)和原甲酸乙酯(例如购自Borchers/OMG的添加剂OF)。

[0128] UV稳定剂的用量通常为0.1重量%至5.0重量%,基于制剂中包含的固体组分计。

[0129] 合适的增稠剂不仅包括自由基(共)聚合的(共)聚合物,而且还包括常规的有机和无机增稠剂,如羟甲基纤维素或膨润土。

[0130] 可使用的螯合剂包括例如乙二胺乙酸及其盐以及 β -二酮。

[0131] 此外,可存在填料、染料和/或颜料作为组分(H)。

[0132] 根据CD **Römpp** Chemie Lexikon-1.0版本,Stuttgart/New York:Georg Thieme Verlag 1995,参照DIN 55943,真正意义上的颜料为微粒状的“有机或无机、有色或无色的并且几乎不溶于应用介质的着色剂”。

[0133] 此处,几乎不溶意指在25°C下溶解度低于1g/1000g应用介质,优选低于0.5g/1000g应用介质,更优选低于0.25g/1000g应用介质,非常特别优选低于0.1g/1000g应用介质,且特别是低于0.05g/1000g应用介质。

[0134] 真正意义上的颜料的实例包含吸收颜料和/或效应颜料、优选吸收颜料的任何所需体系。对颜料组分的数量和选择没有任何限制。例如步骤a)中所述,可根据需要对它们进行调整以适应特定要求,如所需的感知颜色。例如,基础可为标准化的混合涂料体系中的所有颜料组分。

[0135] 效应颜料为所有表现出片状结构且给予表面涂层特定装饰色彩效果的颜料。效应颜料为例如所有赋予效果且典型地可用于车辆涂饰和工业涂料中的颜料。所述效应颜料的

实例为纯金属颜料,例如铝、铁或铜颜料;干涉颜料,如二氧化钛涂覆的云母、氧化铁涂覆的云母、混合氧化物涂覆的云母(例如使用二氧化钛和 Fe_2O_3 涂覆的云母,或使用二氧化钛和 Cr_2O_3 涂覆的云母)、金属氧化物涂覆的铝;或液晶颜料。

[0136] 着色吸收颜料为,例如可在涂料工业中使用的典型的有机或无机吸收颜料。有机吸收颜料的实例为偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖酮颜料和吡咯并吡咯颜料。无机吸收颜料的实例为氧化铁颜料、二氧化钛和炭黑。

[0137] 染料同样为着色剂,并且与颜料在应用介质中的溶解度不同;即,它们在 25°C 下在应用介质中的溶解度大于 $1\text{g}/1000\text{g}$ 。

[0138] 染料的实例为偶氮、吡啶、葱醌、吡啶、花菁、噁嗪、聚甲炔、噁嗪和三芳基甲烷染料。这些染料可用作碱性或阳离子染料、媒染染料、直接染料(direkt Farbstoffe)、分散染料、显影染料、还原染料、金属络合物染料、反应性染料、酸染料、硫化染料、偶合染料或实质染料(Substantive Farbstoffe)。

[0139] 颜色惰性填料为所有这样的物质/化合物,其一方面不具有颜色活性,即表现出低的内禀吸收并且折射率与涂料介质的折射率相似,并且其另一方面又能够影响表面涂层(即,所施用的涂膜)中的效应颜料的取向(“平行对齐”)以及涂料或涂料组合物的性能(例如硬度或流变学)。可使用的惰性物质/化合物通过下文的实施例给出,但是颜色惰性、影响拓扑学的填料的概念不限于这些实施例。满足该定义的合适的惰性填料可为例如透明或半透明的填料或颜料,如硅胶、沉淀硫酸钡(blancfixe)、硅藻土、滑石粉、碳酸钙、高岭土、硫酸钡、硅酸镁、硅酸铝、结晶二氧化硅、无定形二氧化硅、氧化铝,由例如玻璃、陶瓷或聚合物制成的尺寸为例如 $0.1-50\mu\text{m}$ 的微球或中空微球。此外,作为惰性填料,可使用任何所需的固体惰性有机颗粒,例如脲-甲醛缩合物、微粒化的聚烯烃蜡和微粒化的酰胺蜡。惰性填料各自还可以以混合物使用。然而,优选在每种情况下仅使用一种填料。

[0140] 优选的填料包括硅酸盐,例如可通过四氯化硅的水解获得的硅酸盐,例如购自Degussa的**Aerosil®**、硅藻土、滑石粉、硅酸铝、硅酸镁和碳酸钙等。

[0141] 为了稳定多异氰酸酯组合物,将至少一种基于组分(A)计的量为 0.2 至 300 重量ppm的甲硅烷基酯(B)、至少一种空间位阻酚(C)、至少一种路易斯酸性有机金属化合物(D)、至少一种溶剂(E)、任选地至少一种其他抗氧化剂(F)和任选地其他涂料组分(G)额外地添加到至少一种多异氰酸酯(A)中。

[0142] 在一个优选的实施方案中,在第一步中,将多异氰酸酯(A)、甲硅烷基酯(B)、空间位阻酚(C)和任选地溶剂(E)转化为多异氰酸酯组合物。

[0143] 该第一步中的优选溶剂为乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙酸1-甲氧基丙-2-基酯、乙酸2-甲氧基乙酯、二甲苯、**Solvesso®** 100及其混合物。

[0144] 然后,将第一步中获得的多异氰酸酯组合物在第二步中通过添加其他组分、尤其是路易斯酸(D)和溶剂(E)而转化为本发明的多异氰酸酯组合物。任选地可向其添加其他组分(A)至(G)。

[0145] 本发明的多异氰酸酯组合物例如具有以下组成:

[0146] (A) 20 重量%至 99 重量%、优选 30 重量%至 95 重量%的多异氰酸酯,更优选 35 重量%至 90 重量%、非常优选 40 重量%至 80 重量%,

[0147] (B) 0.2 至 300 重量ppm的甲硅烷基酯,优选 30 至 200 重量ppm,

[0148] (C) 20至2000重量ppm的空间位阻酚,优选50至1000,更优选100-600,最优选100-300,

[0149] (D) 5至10000重量ppm的路易斯酸,优选20-2000且更优选50至500重量ppm,尤其是20至300重量ppm,

[0150] (E) 1重量%至80重量%的溶剂,优选5重量%至70重量%的溶剂,更优选10-65重量%,最优选20重量%至60重量%,

[0151] (F) 各自0至1000ppm的其他抗氧化剂,优选50-700ppm,更优选100-300ppm,

[0152] (G) 0-5重量%的其他添加剂,

[0153] (H) 除上述组分(A)至(G)之外,还任选填料、染料和/或颜料,

[0154] 条件是组分(B)、(C)、(D)、(F)和(G)的重量数基于多异氰酸酯(A)计,并且组分(A)和(E)的总和总是为100重量%。

[0155] 在一个优选的变体中,至少一种异氰酸酯(A)与至少一种溶剂(E)的重量比为9:1至2:8,更优选9:1至6:4。

[0156] 在聚氨酯涂料中,除至少一种粘合剂之外,还可有利地使用本发明的多异氰酸酯组合物作为固化组分。

[0157] 为了制备聚氨酯涂料,使多异氰酸酯组合物与至少一种包含异氰酸酯反应性基团的粘合剂反应。

[0158] 与粘合剂的反应任选地可根据需要在很长一段时间后通过相应储存的多异氰酸酯组合物进行。多异氰酸酯组合物优选在室温下储存,但是还可在更高温度下储存。实际上,在储存期间可将这种多异氰酸酯组合物加热至30°C、40°C或甚至60°C。

[0159] 粘合剂可为,例如聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇;聚脲多元醇;聚酯聚丙烯酸酯多元醇;聚酯聚氨酯多元醇;聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯改性的醇酸树脂;脂肪酸改性的聚酯聚氨酯多元醇、与烯丙基醚的共聚物、具有例如不同的玻璃化转变温度的所提及的物质组的接枝聚合物,以及提及的粘合剂的混合物。优选聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇和聚氨酯多元醇,特别优选聚丙烯酸酯多元醇和聚酯多元醇。

[0160] 优选的OH值根据DIN 53240-2(电位法)测量为:对于聚酯为40-350mg KOH/g固体树脂,优选80-180mg KOH/g固体树脂;对于聚丙烯酸酯多元醇为15-250mg KOH/g固体树脂,优选80-160mg KOH/g。

[0161] 此外,粘合剂的酸值根据DIN EN ISO 3682(电位法)可为最高达200mg KOH/g,优选最高达150mg KOH/g且更优选最高达100mg KOH/g。

[0162] 聚丙烯酸酯多元醇的分子量 M_n 优选为至少500且更优选至少1200g/mol。原则上,分子量 M_n 的上端可不受限制,优选最高达50,000,更优选最高达20,000且甚至更优选最高达10,000g/mol,且尤其是最高达5000g/mol。

[0163] 羟基官能单体(见下文)以这样的量包含在在共聚反应中,使得产生上述的聚合物羟值。

[0164] 它们为至少一种含羟基的(甲基)丙烯酸酯与至少一种选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基芳族化合物、 α,β -不饱和羧酸和其他单体的其他可聚合共聚单体的含羟基共聚物。

[0165] (甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} -烷基酯,乙烯基芳族化合物为具有最高达20个碳原子的那些, α,β -不饱和羧酸还包括其酸酐,并且其他单体为例如包

含最高达20个碳原子的羧酸的乙烯基酯、烯键式不饱和腈、包含1至10个碳原子的醇的乙烯基醚,以及次优选具有2至8个碳原子和1或2个双键的脂族烃。

[0166] 优选的(甲基)丙烯酸烷基酯为具有 C_1-C_{10} -烷基的那些,如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0167] 特别地,(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物也是合适的。

[0168] 具有1至20个碳原子的羧酸的乙烯基酯为,例如月桂酸乙烯基酯、硬脂酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯和乙酸乙烯基酯。

[0169] 可能的 α,β -不饱和羧酸及其酸酐的实例包括:丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或马来酸酐,优选丙烯酸。

[0170] 羟基官能单体包括 α,β -不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸(在本说明书中简称为“(甲基)丙烯酸”))与具有优选2至20个碳原子和至少两个羟基的二醇或多元醇的单酯,所述二醇或多元醇例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基乙烷-1,2-二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、三丙二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2-丁基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、己烷-1,6-二醇、2-甲基戊烷-1,5-二醇、2-乙基丁烷-1,4-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、1,1-双(羟甲基)环己烷、1,2-双(羟甲基)环己烷、1,3-双(羟甲基)环己烷和1,4-双(羟甲基)环己烷、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇或1,4-环己二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、二丙三醇、苏糖醇、赤藓糖醇、侧金盏花醇(核糖醇(Ribit))、阿拉伯糖醇(Arabit(Lyxit))、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽酮糖醇,分子量为162至4500、优选250至2000的聚THF,分子量为134至2000的聚-1,3-丙二醇或聚丙二醇,或分子量为238至2000的聚乙二醇。

[0171] 优选丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯或丙烯酸3-羟丙酯、丁烷-1,4-二醇单丙烯酸酯或丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙酯,且特别优选丙烯酸2-羟乙酯和/或甲基丙烯酸2-羟乙酯。

[0172] 有用的乙烯基芳族化合物的实例包括乙烯基甲苯、 α -丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯,且优选苯乙烯。

[0173] 腈的实例包括丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0174] 合适的乙烯基醚的实例包括乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基己基醚和乙烯基辛基醚。

[0175] 具有2至8个碳原子和一个或两个烯属双键的非芳族烃包括丁二烯、异戊二烯,以及乙烯、丙烯和异丁烯。

[0176] 此外,可使用N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基己内酰胺,以及烯键式不饱和酸,尤其是羧酸、酸酐或酸酰胺,以及乙烯基咪唑。还可少量地使用还含有环氧基的共聚单体,例如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯;或诸如N-甲氧基甲基丙烯酰胺或-甲基丙烯酰胺的单体。

[0177] 优选在醇残基中具有1至18个、优选1至8个碳原子的丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正硬脂酯、对应于这些丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、烷基取代的苯乙

烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯或硬脂酸乙烯酯,或这些单体的任何所需混合物。

[0178] 在带有羟基的(甲基)丙烯酸酯的共聚中,将带有羟基的单体以与其他可聚合单体的混合物形式使用,所述其他可聚合单体优选可自由基聚合的单体,优选在一定程度上由超过50重量%的(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 烷基酯(优选(甲基)丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯)、(甲基)丙烯酸、具有最高达20个碳原子的乙烯基芳族化合物、包含最高达20个碳原子的羧酸的乙烯基酯、乙烯基卤化物、具有4至8个碳原子和1或2个双键的非芳族烃、不饱和腈及其混合物组成的那些。特别优选的聚合物为,除带有羟基的单体之外还一定程度上由超过60重量%的(甲基)丙烯酸 C_1-C_{10} -烷基酯、苯乙烯及其衍生物或其混合物组成的那些。

[0179] 聚合物可通过常规方法通过聚合反应制备。优选地,聚合物在乳液聚合或在有机溶液中制备。连续或不连续的聚合方法是可行的。不连续方法包括间歇方法和进料方法,优选进料方法。在进料方法中,溶剂本身或与一部分单体混合物一起作为初始进料引入,将该初始进料加热到聚合温度,在单体初始进料的情况下,以自由基的方式引发聚合反应,并在1至10小时、优选3至6小时的过程中将剩余的单体混合物与引发剂混合物一起计量加入。随后,为了进行聚合以达到至少99%的转化率,任选地将批料再活化。

[0180] 其他粘合剂例如可通过多元羧酸、尤其是二元羧酸与多元醇、尤其是二醇的缩合获得的聚酯多元醇。为了确保用于聚合的聚酯多元醇具有适当的官能度,还在一定程度上使用三醇、四醇等,以及三酸等。

[0181] 聚酯多元醇已知于例如Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry] (乌尔曼工业化学百科全书),第4版,第19卷,第62至65页。优选使用通过二元醇与二元羧酸的反应而获得的聚酯多元醇。还可使用相应的多元羧酸酐或相应的低级醇的多元羧酸酯或其混合物而不是使用游离多元羧酸来制备聚酯多元醇。多元羧酸可为脂族、脂环族、芳族或杂环的,并且可任选地被例如卤素原子取代,和/或为不饱和的。其实例包括:

[0182] 使用草酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、壬二酸、1,4-环己烷二甲酸或四氢邻苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内次甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、二聚脂肪酸,它们的异构体和氢化产物,以及可酯化的衍生物,例如所述酸的酸酐或二烷基酯、 C_1-C_4 -烷基酯,优选所述酸的甲酯、乙酯或正丁酯。优选通式 $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ 的二元羧酸,其中 y 为数值1至20,优选2至20的偶数;更优选六氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸、己二酸、癸二酸和十二烷二甲酸。

[0183] 用于制备聚酯醇的有用的多元醇包括丙烷-1,2-二醇、乙二醇、2,2-二甲基乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,2-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、己烷-1,6-二醇,摩尔质量为162至4500、优选250至2000的聚THF,摩尔质量为134至1178的聚丙烷-1,3-二醇、摩尔质量为134至898的聚丙烷-1,2-二醇、摩尔质量为106至458的聚乙二醇、新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、2-乙基丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、环己烷-1,1-二甲醇、环己烷-1,2-二甲醇、环己烷-1,3-二甲醇和环己烷-1,4-二甲醇、环己烷-1,2-二醇、环己烷-1,3-二醇或环己烷-1,4-二醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、新戊二醇、季戊四醇、丙三醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露醇、二

丙三醇、苏糖醇、赤藓糖醇、侧金盏花醇(核糖醇(Ribit))、阿拉伯糖醇(Arabit(Lyxit))、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇或异麦芽酮糖醇,如果合适,它们可如上所述被烷氧基化。

[0184] 优选的醇为通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的醇,其中 x 为数值1至20,优选为2至20的偶数。优选三羟甲基丙烷、丙三醇、新戊二醇、乙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇和十二烷-1,12-二醇。

[0185] 此外,聚碳酸酯二醇也是有用的,其可例如通过使光气与过量的所提及的作为聚酯多元醇的结构组分的低分子量醇反应而获得。

[0186] 其他合适的聚酯二醇基于内酯,呈内酯均聚物或混合的聚合物的形式、优选内酯在合适的双官能起始剂分子上的加合物的形式,具有末端羟基。有用的内酯优选为衍生自通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ 的化合物的那些,其中 z 为数值1至20,并且亚甲基单元的一个氢原子还可被 C_1 -至 C_4 -烷基取代。实例为 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯和/或甲基- ϵ -己内酯、4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸或新戊内酯,及其混合物。合适的起始剂组分的实例为低分子量二价醇,其已在上文作为聚酯多元醇的形成组分而被提及。特别优选 ϵ -己内酯的相应聚合物。低级聚酯二醇或聚醚二醇还可用作制备内酯聚合物的起始剂。还可使用对应于内酯的羟基羧酸的相应的化学上等价的缩聚物来代替内酯的聚合物。

[0187] 在聚氨酯涂料中,通常聚酯的摩尔质量 M_n 为800-4000g/mol,但是本文中使用的聚酯不限于此。

[0188] 其他合适的粘合剂还为聚醚醇,其通过将环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷(优选环氧乙烷和/或环氧丙烷且更优选环氧乙烷)加成到H-活性组分上而制备。同样合适的是丁二醇的缩聚物。在聚氨酯涂料中,通常聚醚的摩尔质量为500-2000g/mol,但是此处使用的聚醚不限于此。

[0189] 聚合物可至少部分地被所谓的反应性稀释剂代替。它们可为封端的仲胺或伯胺(醛亚胺和酮亚胺),或具有空间受阻的仲氨基和/或缺少电子的仲氨基的化合物,例如根据EP 403921或WO 2007/39133的天冬氨酸酯。

[0190] 为了使膜固化,将多异氰酸酯组合物和粘合剂以异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的摩尔比为0.2:1至5:1、优选0.8:1至1.2:1且尤其是0.9:1至1.1:1彼此混合,并且任选地可混入其他涂料成分,然后将混合物施用到基材上,并在最高达150℃的环境温度下固化。

[0191] 涂料混合物优选在室温至140℃的温度下固化。

[0192] 在一个特别优选的变体中,涂料混合物在环境温度至80℃下固化,更优选环境温度至60℃,最优选环境温度至40℃。固化还可用红外辐射进行。制品优选为不可在高温下固化的那些,如大型机器、飞机、大型车辆和表面整修应用,任选地塑料。

[0193] 在另一个应用中,涂料混合物在110-140℃下固化(例如OEM应用)。

[0194] 在本发明的上下文中,“硬化”应理解为意指通过将施用至基材上的涂料材料到上述指定温度至少直到达到至少所需的非粘性(klebfreiheit)而在基材上建立无粘性(kleb-freien)涂层。

[0195] 在本文件的上下文中,涂料应理解为意指至少一种预期用于涂覆至少一种基材以形成薄膜并在固化后形成无粘性涂层的组分的混合物。

[0196] 基材通过技术人员已知的典型方法进行涂覆,其中以所需的厚度向待涂覆的基材上施用至少一种涂料组合物,并且将涂料组合物中任选地存在的挥发性成分除去,任选地使用加热除去。如果需要,该操作可重复一次或多次。在基材上的施用可以以已知方式进行,例如通过喷涂、镉涂、刀涂、刷涂、滚涂、辊涂、浇注、层压、注射-后成型(injection-backmold)或共挤出进行。

[0197] 这种用于固化的薄膜的厚度可为 $0.1\mu\text{m}$ 至几毫米,优选1至 $2000\mu\text{m}$,更优选5至 $200\mu\text{m}$,非常优选5至 $60\mu\text{m}$,尤其是20至 $50\mu\text{m}$ (基于在溶剂已从涂料中除去的状态下的涂料计)。

[0198] 此外,本发明提供的是涂覆有本发明的多涂层油漆体系的基材。

[0199] 这种聚氨酯涂料材料尤其适用于要求特别高的应用可靠性、外部耐候性、光学质量、耐溶剂性、耐化学性和耐水性的应用。

[0200] 所获得的双组分涂料组合物和涂料制剂适用于涂覆基材,如木材、薄木、纸张、卡纸板、硬纸板、织物、薄膜、皮革、无纺布、塑料表面、玻璃、陶瓷、矿物建筑材料(如模制水泥块和纤维水泥板)或金属,其各自可任选地已被预涂覆或预处理,优选金属、预涂覆的表面和塑料。

[0201] 这种涂料组合物优选地适合用作或用于内部涂层或外部涂层(即暴露于日光的那些应用),优选建筑物的部分的涂层、(大型)车辆和航空器上的涂层,以及工业应用、农业和建筑(ACE)中的多用途车、装饰涂料、桥梁、建筑物、动力桅杆、储罐、容器、管道、发电站、化工厂、船舶、起重机、立柱、打板桩、阀门、管、管件、法兰、联轴器、大厅、屋顶和结构钢、家具、窗、门、木地板、罐头涂料和线圈涂料,用于地板覆盖物,如停车场或医院中的地板覆盖物、汽车饰面、作为OEM和表面整修,更优选表面整修和工业应用。

[0202] 更具体地,本发明的涂料组合物用作清漆(Klarlacke)、底涂层(Basislacke)和面漆(Decklacke)、面漆(Topcoats)、底漆(Primern)和中涂(Füllern),优选用作清漆。

[0203] 这种多异氰酸酯组合物可用作涂料、粘合剂和密封剂中的固化剂;其优选用于涂料中。

[0204] 本发明的多异氰酸酯组合物一个优点为,其在氨基甲酸酯化催化剂的存在下,使多异氰酸酯混合物在很长一段时期内保持颜色稳定。

实施例

[0205] 原料:

[0206] 多异氰酸酯(A):基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯

[0207] 多异氰酸酯(A1),多异氰脲酸酯:

[0208] 在 115°C 、 120°C 和 130°C 的多级反应器级联中,在80ppm苄基三甲基羟基异丁酸铵(Benzyltrimethylammonium-hydroxyisobutyrate)作为催化剂的存在下,基于60%于乙二醇中的六亚甲基二异氰酸酯,使六亚甲基二异氰酸酯HDI转化。将六亚甲基二异氰酸酯在带有HDI回收的多级方法中蒸馏除去。产物的NCO含量:22.2%,粘度:2675mPa*s

[0209] 多异氰酸酯(A2),多异氰脲酸酯:

[0210] 在 120°C 的多级反应器级联中,在87ppm苄基三甲基羟基异丁酸铵作为催化剂的存在下,基于5%于2-乙基己醇中的六亚甲基二异氰酸酯,使六亚甲基二异氰酸酯HDI转化。将六亚甲基二异氰酸酯在带有HDI回收的多级方法中蒸馏除去。产物的NCO含量:22.1%,粘

度:2750mPa*s多异氰酸酯(A3):基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯

[0211] Basonat HI 100 (BASF SE):产物的NCO含量:22.0%,粘度约2900mPa*s。

[0212] 多异氰酸酯(A4):基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯:

[0213] 在100°C、120°C和140°C的多级反应器级联中,在66ppm苄基三甲基羟基异丁酸铵作为催化剂的存在下,基于5%于2-乙基己醇中的六亚甲基二异氰酸酯,使六亚甲基二异氰酸酯HDI转化。通过热方式在140°C下终止。将六亚甲基二异氰酸酯在带有HDI回收的多级方法中蒸馏除去。产物的NCO含量:22.2%,粘度:2580mPa*s。

[0214] 甲硅烷基衍生物:

	三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	购自 Sigma-Aldrich. — 本发明
	三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯	购自 Sigma-Aldrich. — 非本发明
[0215]	N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺	购自 Sigma-Aldrich. — 非本发明
	1,3-双(三甲基甲硅烷基)脲	购自 Sigma-Aldrich. — 非本发明
[0216]	六甲基二硅氮烷	购自 Sigma-Aldrich. — 非本发明

[0217] 空间位阻酚(C):

[0218] **Irganox®1010**:季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯,购自BASF SE

[0219] **Irganox®1076**:十八烷基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯,购自BASF SE

[0220] **Irganox®1135**:异辛基3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯;购自BASF SE

[0221] 路易斯酸性催化剂(D):

[0222] DBTL 二月桂酸二丁基锡(DBTL):购自Sigma-Aldrich

[0223] 溶剂(E):

[0224] 溶剂石脑油(沸程约170-180°C)

[0225] 甲基戊基酮 购自Sigma-Aldrich

[0226] 次级抗氧化剂(F):

[0227] 亚磷酸三苯酯 购自Alfa Aesar

[0228] 亚磷酸三丁酯 购自Sigma-Aldrich

[0229] **Irgafos®OPH** 购自BASF SE

[0230] 储存测试:

[0231] 将多异氰酸酯(A)以50重量%于溶剂(E)中的溶液(1:1,以重量%计)——其中含有在实验中指定浓度的甲硅烷基酯(B)、路易斯酸催化剂(D)、任选地空间位阻酚(C)、任选地其他添加剂——在氮气下储存在50°C的用于气封的空气循环炉里的牢固地封闭的带螺旋盖的容器(25g于30mL容器)中。不排除有痕量空气。

[0232] 储存试验1:50%多异氰酸酯(A),50% **Solvesso®100**,1000重量ppm的二月桂酸二丁基锡,基于多异氰酸酯计

[0233] 储存试验2:50%多异氰酸酯(A),50%甲基戊基酮,1000重量ppm的二月桂酸二丁基锡,基于多异氰酸酯计

[0234] 化合物(B)、(C)、(D)、(F)的浓度(以重量ppm计,各自在化合物(B)、(C)、(D)、(F)的未稀释状态下)与多异氰酸酯(A)的总量有关。

[0235] 色值(Farbzahlen)直接测量(在测量后立即开始储存),并且在储存不同时间段后测量。色值根据DIN EN 1557在来自Lange的Lico 150上在APHA中在体积为5mL的5cm分析吸收池中测量。目标值的误差容限为20Hz(+/-5,实际值18Hz);目标值102Hz(+/-10,实际值99Hz);目标值202Hz(+/-20,实际值197Hz)。色值直接测量(在测量后立即开始储存),在储存7之后测量;在储存28之后测量;在储存70之后测量和任选地在储存105天之后测量。色值越低越好。

[0236] 储存测试1:50%多异氰酸酯,50% **Solvesso®** 100,1000ppm DBTL/多异氰酸酯

[0237] 储存测试1中的系列1用于由50%多异氰酸酯A、50% **Solvesso®** 100、1000ppm DBTL/多异氰酸酯组成的溶液的色值漂移:

[0238] 系列1:多异氰酸酯(A1):储存测试1(**Solvesso®**100、DBTL)

[0239]

d/Hz	添加剂(ppm)	0	7	28	70
V1	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三丁酯	12	38	64	340
B1	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三丁酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	18	39	108
V2	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯	11	57	84	340
B2	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	11	50	91	83
V3	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯	14	70	81	174
V4	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺	14	52	172	395
V5	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 1,3-双(三甲基甲硅烷基)脲	14	76	94	240

[0240]

V6	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 六甲基二硅氮烷	14	57	143	353
B3	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	14	58	83	85
V7	200 Irganox 1010 + 200 Irgafos OPH	11	83	63	359
B4	200 Irganox 1010 + 200 ppm Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	11	37	82	81
V8	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	12	83	65	357
B5	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	41	87	121
V9	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	42	113	233
V10	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺	17	80	187	379
V11	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 1,3-双(三甲基甲硅烷基)脲	17	43	119	270
V12	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 六甲基二硅氮烷	17	80	184	369
B6	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	34	36	69

[0241] 结果:三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯与酚类抗氧化剂(C)、任选地与其他抗氧化剂(F)结合——包括相对于苯酚/亚磷酸酯(参见W02005/089085)和苯酚/膦酸酯(Irgafos OPH;参见W0 2008/116894)的组合——改善颜色漂移稳定性。

[0242] 在实施例中,三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯为唯一有效的基于三甲基甲硅烷基的添加剂。N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺;1,3-双(三甲基甲硅烷基)脲;和六甲基二硅氮烷更差[参见EP 1833785B1/US 8552137B2]。

[0243] 系列2:多异氰酸酯(A2):储存测试1(Solvesso®100、DBTL)

[0244]

d/Hz	添加剂(ppm)	0	7	28	70
V13	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	10	39	63	141
V14	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯	9	42	64	139
V15	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯	8	44	71	174

[0245]

V16	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 四(三甲基甲硅烷氧基)硅烷	10	36	57	126
V17	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 四(三甲基甲硅烷氧基)硅烷	10	31	53	154
B7	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	12	15	14
B8	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	10	15	14

[0246] 结果:三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯为唯一有效的基于三甲基甲硅烷基的添加剂

[0247] 系列3:多异氰酸酯(A4):储存测试1(Solvesso®100、DBTL)

[0248]

d/Hz	添加剂(ppm)	0	7	28	70
V18	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	22	43	116
B9	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	21	25	28

[0249] 结果:使用三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯的颜色漂移显著更低。

[0250] 储存测试2:50%多异氰酸酯,50%甲基戊基酮,1000ppm DBTL/多异氰酸酯

[0251] 在储存测试2中,对含有甲基戊基酮和DBTL的制剂进行以下储存测试。

[0252] 系列4:多异氰酸酯(A1):储存测试2

[0253]

d/Hz	添加剂(ppm)	0	7	28	70	105
V19	100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	22	43	72	106	143
V20	200 亚磷酸三苯酯	26	37	62	84	117
V21	200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	21	38	65	105	138
V22	200 Irgafos OPH	27	40	68	97	160
V23	200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	25	38	65	107	141
V24	200 Irganox 1135	27	35	55	88	116
B10	200 Irganox 1135 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	22	34	39	49	54

V25	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三丁酯	17	27	66	141	209
B11	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三丁酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	18	18	24	36	43
V26	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯	20	15	58	108	157
B12	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	20	24	24	40	54
V27	200 Irganox 1076 + 200 亚磷酸三苯酯	19	21	62	112	193
B13	200 Irganox 1076 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	19	20	32	39	48
V28	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯	17	19	56	112	174
B14	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 50 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	24	27	42	49
B15	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	21	25	44	51
V29	200 Irganox 1010 + 200 Irgafos OPH	20	19	43	111	186
B16	200 Irganox 1010 + 200 ppm Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	20	22	30	39	48
V30	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	20	22	51	95	155
B17	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	20	20	29	41	48
V31	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	28	48	129	198
B18	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	30	58	111	143
B19	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 5 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	16	43	90	117
B20	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 10 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	15	24	89	115
B21	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 20 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	17	19	76	110

[0254]

	B22	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	18	14	22	21	
	B23	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	16	22	22	17	
[0255]	V32	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 300 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	23	21	31	31	
	V33	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1000 ppm 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	轻度浑浊					高度浑浊

[0256] 结果:三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯与酚类抗氧化剂(C)、任选地与其他抗氧化剂(F)结合改善了颜色漂移稳定性。不使用酚类抗氧化剂,色值漂移没有得到改善。

[0257] 对于1至100ppm的范围的三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯,存在具有低颜色漂移的澄清溶液;在300ppm下,具有低颜色漂移的轻微雾度;在1000ppm三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯下具有明显的雾度。

[0258] 系列5:多异氰酸酯(A3):储存测试2(甲基戊基酮、DBTL)

d/Hz	添加剂(ppm)	0	7	28	70	105	
V34	无	13	30	60	85	109	
V35	50 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	35	72	102	133	
V36	100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	34	70	100	132	
V37	200 亚磷酸三苯酯	12	34	62	83	120	
V38	200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	28	62	96	124	
[0259]	V39	200 Irgafos OPH	12	35	70	94	186
	V40	200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	32	70	102	133
	V41	200 Irganox 1135	12	30	46	79	116
	B24	200 Irganox 1135 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	12	16	29	33	35
	V42	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三丁酯	10	25	43	88	110

B25	200 Irganox. 1135 + 200 亚磷酸三丁酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	18	22	31	34
V43	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯	11	26	41	86	108
B26	200 Irganox 1010 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	11	18	23	33	46
V44	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯	10	26	42	87	111
B27	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 50 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	16	20	33	25
B28	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	16	21	25	27
B29	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 300 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	10	18	22	31	28
V45	200 Irganox 1135 + 200 亚磷酸三苯酯 + 1000 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	高度浑浊				
V46	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH	9	21	33	72	159
[0260] B30	200 Irganox 1076 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	9	19	17	23	31
V47	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH	17	30	42	98	195
B31	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	23	26	84	109
B32	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 5 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	19	23	82	111
B33	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 10 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	20	25	44	47
B34	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 20 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	19	21	39	43
B35	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 50 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	18	22	39	42
B36	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 100 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	17	21	31	38
B37	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 300 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	17	19	23	39	40

[0261]	V48	200 Irganox 1135 + 200 Irgafos OPH + 1000 三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯	高度浑浊
--------	------------	--	-------------

[0262] 结果：三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯与酚类抗氧化剂(C)、任选地与其他抗氧化剂(F)结合改善了颜色漂移稳定性。

[0263] 不使用酚类抗氧化剂,色值漂移没有得到改善。

[0264] 对于1至300ppm的范围的三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯,存在具有低颜色漂移的澄清溶液;在1000ppm三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯下,存在明显的浑浊。