

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680055578.0

[51] Int. Cl.

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 12 日

[11] 公开号 CN 101506264A

[22] 申请日 2006.8.14

[21] 申请号 200680055578.0

[86] 国际申请 PCT/US2006/031676 2006.8.14

[87] 国际公布 WO2008/020832 英 2008.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.9

[71] 申请人 拜尔材料科学有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·R·罗斯勒 J·加勒特

A·A·洛克哈特 C·L·金尼

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

低表面能多异氰酸酯及其在双组分涂料组合物中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种多异氰酸酯混合物，该多异氰酸酯混合物具有以下特征：i) 单体二异氰酸酯的含量小于 3 重量%，ii) 以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，氨基甲酸酯基的含量大于 50 当量%，和 iii) 硅氧烷基团 (以 SiO 计算，分子量 44) 的含量为 0.002 - 50 重量%，上述百分数都是基于多异氰酸酯混合物的固体含量，其中硅氧烷基团是通过使 a) 与 b) 反应形成氨基甲酸酯基而引入的：a) 来自一种多异氰酸酯加合物的异氰酸酯基，以该多异氰酸酯加合物的总重量为基准计，该多异氰酸酯加合物含有至少 60 重量%的由 1, 6 - 己二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基且在 25℃和 100%固体条件下粘度小于 2000mPa.s 的多异氰酸酯加合物，b) 含有一个

或多个直接与碳原子相连的羟基和一个或多个硅氧烷基的化合物。本发明还涉及任选地以封端形式的该多异氰酸酯混合物作为异氰酸酯组分在双组分涂料组合物中的应用。

1. 一种多异氰酸酯混合物，该混合物具有以下特征：

i) 单体二异氰酸酯的含量小于 3 重量%，

ii) 以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，氨基甲酸酯基的含量大于 50 当量%，和

iii) 硅氧烷基团(以 SiO 计算，分子量 44)的含量为 0.002-50 重量%，

上述百分数都是基于多异氰酸酯混合物的固体含量，其中硅氧烷基团是通过使 a)与 b)反应形成氨基甲酸酯基而引入的：

a) 来自一种多异氰酸酯加合物的异氰酸酯基，以该多异氰酸酯加合物的总重量为基准计，该多异氰酸酯加合物含有至少 60 重量%的由 1,6-己二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基且在 25℃和 100 %固体条件下粘度小于 2000 mPa.s 的多异氰酸酯加合物，

b) 含有一个或多个直接与碳原子相连的羟基和一个或多个硅氧烷基的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，所述化合物含有一个直接与碳原子相连的羟基和一个或多个硅氧烷基。

3. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，所述多异氰酸酯混合物的氨基甲酸酯基含量大于 70 当量%。

4. 如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，所述多异氰酸酯混合物的氨基甲酸酯基含量大于 70 当量%。

5. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，所述多异氰酸酯混合物的氨基甲酸酯基含量大于 90 当量%。

6. 如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物，其特征在于，以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计，所述多异氰酸酯混合物的氨基甲酸酯基含量大于 90 当量%。

7. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

8. 如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

9. 如权利要求 3 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

10. 如权利要求 4 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

11. 如权利要求 5 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

12. 如权利要求 6 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 0.2-10 重量%的硅氧烷基团。

13. 如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

14. 如权利要求 2 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

15. 如权利要求 3 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

16. 如权利要求 4 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

17. 如权利要求 5 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

18. 如权利要求 6 所述的多异氰酸酯混合物,其特征在于,以固体为基准计,所述多异氰酸酯混合物含有 10-40 重量%的硅氧烷基团。

19. 一种双组分涂料组合物,该组合物含有如权利要求 1 所述的多异氰酸酯混合物和含异氰酸酯-活性基团的化合物。

低表面能多异氰酸酯及其在双组分涂料组合物中的应用

发明背景

发明领域

本发明涉及通过使某种多异氰酸酯加合物与含羟基和硅氧烷基的化合物反应制备的含氨基甲酸酯基和硅氧烷基的低表面能多异氰酸酯，以及该多异氰酸酯在双组分涂料组合物中的应用。

相关技术说明

含有以下组分的聚氨酯涂料组合物是众所周知的：封端或未封端形式的多异氰酸酯组分；异氰酸酯-活性组分，通常是高分子量多元醇。

尽管由这些组合物制备的涂料具有许多有价值的性质，但是特别需要改进的一种性质是表面质量。配制能够获得与含有表面缺陷(缩孔等)的涂层相反的具有平滑表面的涂层的涂料组合物是困难的。

据信这些困难与双组分涂料组合物的高表面张力有关。由高表面张力引起的另一个问题是难以清洗涂层。无论这类涂层可能应用何种领域，它们非常有可能遭受污染、涂鸦等。

美国专利 5,541,281、5,574,122、5,576,411、5,646,227、5,691,439 和 5,747,629 中揭示了为了降低多异氰酸酯的表面张力和得到的聚氨酯涂层的表面能，通过脲基甲酸酯基向多异氰酸酯中引入氟或硅氧烷基团。这些专利中揭示的多异氰酸酯的一个缺点是它们是通过使过量的单体二异氰酸酯与含氟或硅氧烷基团的化合物反应而制备的。在反应终止后，必须用昂贵的薄膜蒸馏法除去未反应的单体二异氰酸酯。

依据同时待审的申请美国序列号 11/096,590 和 11/097,438，可以通过使用多异氰酸酯加合物替代单体二异氰酸酯制备含脲基甲酸酯基以及硅氧烷基或氟的低表面能多异氰酸酯来克服这些困难。这两篇同时待审的申请和之前描述的专利都揭示了必须使多异氰酸酯混合物含有的脲基甲酸酯基多于氨基甲酸酯基，以避免得到混浊或含有凝胶颗粒的多异氰酸酯混合物，并且避免由这些

多异氰酸酯混合物得到外观模糊的涂层。

因此,本发明的一个目的是提供含有氨基甲酸酯基和硅氧烷基的低表面能多异氰酸酯,该多异氰酸酯可作为澄清溶液得到,并且可用于制备透明涂层。本发明的另一个目的是提供表面张力降低的多异氰酸酯,因此该多异氰酸酯适用于生产表面能降低的涂层,该涂层具有改善的表面和改善的可清洁性,并且还具已知聚氨酯涂料的其它有价值的性质。本发明的最后一个目的是提供能达到上述目的的可通过复杂性较低氨基甲酸酯化方法制备的多异氰酸酯。

令人惊奇地是,可使用本发明的由下文所述的多异氰酸酯加合物制备的含氨基甲酸酯基和硅氧烷基团的多异氰酸酯混合物达到这些目的。

发明概述

本发明涉及一种多异氰酸酯混合物,该多异氰酸酯混合物具有以下特征:

- i) 单体二异氰酸酯的含量小于 3 重量%,
- ii) 以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基准计,氨基甲酸酯基的含量大于 50 当量%, 和
- iii) 硅氧烷基团(以 SiO 计算,分子量 44)的含量为 0.002-50 重量%,

上述百分数都是基于多异氰酸酯混合物的固体含量,其中硅氧烷基团是通过使 a)与 b)反应形成氨基甲酸酯基而引入的:

a) 来自一种多异氰酸酯加合物的异氰酸酯基,以该多异氰酸酯加合物的总重量为基准计,该多异氰酸酯加合物含有至少 60 重量%的由 1,6-己二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮(uretdione)基且在 25 °C 和 100%固体下粘度小于 2000 mPa.s 的多异氰酸酯加合物,

b) 含有一个或多个直接与碳原子相连的羟基和一个或多个硅氧烷基的化合物。

本发明还涉及任选地以封端形式的该多异氰酸酯混合物作为异氰酸酯组分在双组分涂料组合物中的应用。

发明详述

依据本发明,所述多异氰酸酯混合物是由低粘度多异氰酸酯加合物制备

的。合适的多异氰酸酯加合物是符合以下特征的加合物：以多异氰酸酯加合物的总重量为基准计，该多异氰酸酯加合物含有至少 60 重量%、优选至少 80 重量%、更优选至少 90 重量%的由 1,6-己二异氰酸酯制得的含有异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基且在 25°C 和 100% 固体下粘度小于 2000 mPa.s、优选小于 1500 mPa.s 的多异氰酸酯加合物。含异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基的多异氰酸酯加合物的上述重量百分含量是基于含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯加合物、含亚氨基噁二嗪二酮基的多异氰酸酯加合物和含脲二酮基的多异氰酸酯加合物的总重量。

术语“多异氰酸酯加合物”指当 1,6-己二异氰酸酯反应形成各单独分子时得到的化合物的混合物，所述各分子含有异氰脲酸酯基、亚氨基噁二嗪基或脲二酮基。一些高分子量低聚物可含有不止一个这些基团。因此，所得的由所有各单独的分子组成的多异氰酸酯加合物含有异氰脲酸酯基、亚氨基噁二嗪二酮基和/或脲二酮基。

在本发明的一个实施方式中，以含亚氨基噁二嗪二酮或异氰脲酸酯基的多异氰酸酯加合物的总重量为基准计，亚氨基噁二嗪二酮基与异氰脲酸酯基的总含量至少为 10 重量%，优选至少为 15 重量%，更优选至少为 20 重量%。

在本发明的另一个实施方式中，以含脲二酮或异氰脲酸酯基的多异氰酸酯加合物的总重量为基准计，脲二酮基与异氰脲酸酯基的总含量至少为 30 重量%，优选至少为 40 重量%，更优选至少为 50 重量%。

该低粘度含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯可通过以下方法制备：使 1,6-己二异氰酸酯三聚化直到反应混合物的 NCO 含量达到 42-45 重量%，优选 42.5-44.5 重量%，然后终止反应，通过蒸馏除去未反应的 1,6-己二异氰酸酯，至残余含量小于 0.5 重量%。DE- PS 2,616,416、EP-OS 3,765、EP-OS 10,589、EP-OS 47,452 和 US- PS 4,324,879 中揭示了合适的方法。

按照 DE-A 19611849 所述，含亚氨基噁二嗪二酮和任选的异氰脲酸酯基的多异氰酸酯可以在特定的含氟催化剂的存在下进行制备。

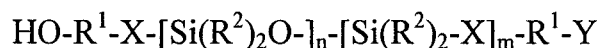
含脲二酮二异氰酸酯和任选的异氰脲酸酯基的多异氰酸酯可以通过以下方法制得：在合适的催化剂如三烷基磷催化剂存在下，使 1,6-己二异氰酸酯的一部分异氰酸酯基低聚化。

含异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基的多异氰酸酯加合物的平均 NCO 官能度优选为 2-4, 更优选为 2.2-3.5, NCO 含量优选为 5-30 重量%, 更优选为 10-25 重量%, 最优选为 15-25 重量%。

含量最高为 40 重量%、优选最高为 20 重量%、更优选最高为 10 重量%的其它多异氰酸酯加合物包括含缩二脲、氨基甲酸酯或碳二亚胺基的加合物。

适用于制备本发明的多异氰酸酯混合物的含羟基和硅氧烷基的合适的化合物是那些含有一个或多个(优选一个或两个, 更优选一个)直接与碳原子相连的羟基和一个或多个硅烷氧基的化合物, 所述硅氧烷基的优选形式为二甲基硅氧烷基-Si(CH₃)₂O-。

这些化合物的例子是符合以下通式的化合物:



式中:

R¹ 表示任选惰性取代的二价烃基, 优选是亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基)或聚氧化烯基(polyoxyalkylene group)(例如聚氧乙烯或聚氧丙烯基),

R² 表示氢或任选惰性取代的低级烷基、苯基或苄基, 优选是甲基或乙基, 更优选是甲基,

X 表示 R¹ 基团与 Si 原子之间的连接部分, 例如共价键、-O-或-COO-,

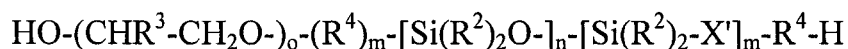
Y 表示氢或 OH,

m 是 0 或 1, 以及

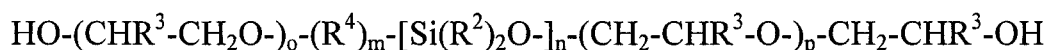
n 是 1-1000、优选 2-100、更优选 4-15 的整数。

惰性取代基是那些不影响硅氧烷化合物与多异氰酸酯的反应或异氰酸酯基的氨基甲酸酯化反应的基团。例子包括卤素原子, 例如氟。

含有一个异氰酸酯-活性基团、其中 R¹ 表示氧化烯基(oxyalkylene group)的化合物的例子是符合以下通式的化合物:



而含有不止一个异氰酸酯-活性基团、其中 R¹ 表示氧化烯基的化合物的例子是符合以下通式的化合物:



式中:

R^2 、 m 和 n 如上所定义,

R^3 表示氢或具有 1-12 个碳原子的烷基, 优选是氢或甲基,

R^4 表示任选惰性取代的二价烃基, 优选是亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、亚丙基或亚丁基),

X' 表示 R^4 基与 Si 原子之间的连接部分, 例如共价键、-O-或-COO-,

o 是 1-200、优选 2-50、更优选 4-25 的整数,

p 是 0-200、优选 2-50、更优选 4-25 的整数。

这些硅氧烷化合物通过合适的硅氧烷与一定量的环氧烷(优选环氧乙烷或环氧丙烷)反应来制备, 所述环氧烷的量须足以制备具有所需硅氧烷含量的化合物。

其它合适的含硅氧烷的化合物可以是线型、支化或环状的, 分子量(数均分子量, 通过凝胶渗透色谱测得, 使用聚苯乙烯作为标样)最高达 50,000, 优选最高达 10,000, 更优选最高达 6000, 最优选最高达 2000。这些化合物的 OH 值通常大于 5, 优选大于 25, 更优选大于 35。"硅化合物(Silicon Compounds)"(第 5 版)中揭示了这类可从美国荷斯有限公司(Huls America, Inc)得到的化合物。

为了制备本发明的多异氰酸酯混合物, 含硅氧烷的化合物与多异氰酸酯加合物的最小比例是对每摩尔多异氰酸酯加合物约 0.01 毫摩尔、优选约 0.1 毫摩尔、更优选约 1 毫摩尔的含硅氧烷的化合物。含硅氧烷的化合物与多异氰酸酯加合物的最大比例是对每摩尔多异氰酸酯加合物约 500 毫摩尔、优选约 100 毫摩尔、更优选约 20 毫摩尔的含硅氧烷的化合物。对硅氧烷的量加以选择, 使得所得多异氰酸酯混合物含有以固体为基准计最少 0.002 重量%、优选 0.02 重量%、更优选 0.2 重量%的硅氧烷基(以 SiO 计算, 分子量 44), 并且以固体为基准计最多含有 50 重量%、优选 10 重量%、更优选 7 重量%、最优选 3 重量%的硅氧烷基。

适合制备含氨基甲酸酯基的多异氰酸酯混合物的方法是已知的。氨基甲酸酯化反应可以在 40-140°C、优选 60-90°C、更优选 70-80°C 的温度下, 在已知的氨基甲酸酯化催化剂存在下进行, 所述氨基甲酸酯化催化剂例如有机金属盐或叔胺。该反应可以通过降低反应温度、除去催化剂如抽真空或者通过加入催化

剂毒物来终止。在反应终止后，不需要通过例如薄膜蒸发方法除去未反应的单体二异氰酸酯，因为使用了单体二异氰酸酯含量低的多异氰酸酯加合物作为原料。

氨基甲酸酯化反应可以在无溶剂的情况下进行，或者在对异氰酸酯基呈惰性的溶剂存在下进行，优选在无溶剂存在下进行，特别是使用液体原料时。根据本发明产品的应用领域，可以使用低沸点至中等沸点的溶剂或高沸点溶剂。合适的溶剂包括：酯，例如乙酸乙酯或乙酸丁酯；酮，例如丙酮或丁酮；芳族化合物，例如甲苯或二甲苯；卤代烃，例如二氯甲烷和三氯乙烯；醚，例如二异丙醚；烷烃，例如环己烷、石油醚或石油轻溶剂油(ligroin)。

依据本发明的方法可以间歇或连续地进行，例如，如下文所述。将起始多异氰酸酯加合物在排除水分的情况下，任选地在惰性气体保护下加入合适的搅拌反应器或反应管中，任选地与对异氰酸酯基呈惰性的溶剂如甲苯、乙酸丁酯、二异丙醚或环己烷混合。依据不同的实施方式，可以向反应器中加入之前所述的含羟基和硅氧烷基的化合物。它们可与多异氰酸酯加合物混合，加入反应器中；它们可以在加入多异氰酸酯加合物之前或之后(优选之后)加入到反应器中；或者可以将催化剂溶解在这些化合物中，然后将该溶液加入到反应器中。

反应过程可通过合适的方法如滴定、折射率或红外分析确定 NCO 含量来进行跟踪。因此，可以在所需的氨基甲酸酯化程度，优选在理论 NCO 含量终止反应。

依据本发明得到的多异氰酸酯混合物的平均官能度优选约为 1-6、更优选为 1.8-4；NCO 含量优选为 1-30 重量%、更优选为 1-25 重量%、最优选为 5-25 重量%；单体二异氰酸酯含量小于 3 重量%、优选小于 2 重量%、更优选小于 1 重量%。多异氰酸酯混合物的氨基甲酸酯基含量(以 N, C, H, O_2 计算，分子量 59)优选至少为 0.0005 重量%，更优选至少为 0.005 重量%，最优选至少为 0.3 重量%。氨基甲酸酯基含量的上限优选为 15 重量%，更优选为 6 重量%，最优选为 3 重量%。上述百分含量是基于多异氰酸酯混合物的固体含量。

依据本发明的产物是含氨基甲酸酯基和硅氧烷基的多异氰酸酯混合物。根据氨基甲酸酯化反应过程中保持的温度和异氰酸酯基消耗的程度，产物还可含有少量脲基甲酸酯基。优选的是以氨基甲酸酯基和脲基甲酸酯基的总当量为基

准计，氨基甲酸酯基的含量大于 50%，更优选大于 70%，最优选大于 90%。较佳地，多异氰酸酯混合物在 25℃ 储存 1 个月、更优选在 25℃ 储存 3 个月仍然保持稳定和均匀。

依据本发明的产物是通过与含有至少两个异氰酸酯-活性基团的化合物反应生产多异氰酸酯加聚产物的有价值的原料。依据本发明的产物也可以湿固化，形成涂层。优选的产物是单组分或双组分涂料组合物，更优选是聚氨酯涂料组合物。如果多异氰酸酯未封端，得到双组分组合物。相反，当多异氰酸酯封端时，得到单组分组合物。

在本发明的多异氰酸酯混合物用于涂料组合物之前，它们可与其它已知的多异氰酸酯如含有缩二脲、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲、碳二亚胺和/或脲二酮基的多异氰酸酯加合物混合。必须与这些其它多异氰酸酯掺混的本发明的多异氰酸酯混合物的量取决于本发明的多异氰酸酯混合物的硅氧烷含量、所得涂料组合物的预期应用和该应用所需的低表面能值。

为了得到低表面能性质，所得的多异氰酸酯掺混物应该含有以固体为基准计最少 0.002 重量%、优选 0.02 重量%、更优选 0.2 重量%的硅氧烷基团(分子量 44)，并且以固体为基准计，最多含有 10 重量%、优选 7 重量%、更优选 3 重量%的硅氧烷基团(分子量 44)。虽然硅氧烷基团含量大于 10 重量%也适用于提供低表面能涂层，但是使用更高的含量并不会获得进一步提高。通过知道本发明的多异氰酸酯混合物的硅氧烷含量和所得多异氰酸酯掺混物所需的硅氧烷含量，容易确定多异氰酸酯混合物和其它多异氰酸酯的相对量。

依据本发明，可以将任何本发明的多异氰酸酯混合物与其它多异氰酸酯掺混，只要所得的掺混物具有本发明的多异氰酸酯混合物所需的最小硅氧烷含量。但是，要掺混的多异氰酸酯混合物的硅氧烷最小含量优选为 5 重量%、更优选为 10 重量%，硅氧烷最大含量优选为 50 重量%、更优选为 40 重量%、最优选为 30 重量%。这些所谓的“浓缩物(concentrate)”随后可与其它多异氰酸酯掺混，形成可用于制备具有低表面能特性的涂层的多异氰酸酯掺混物。

通过制备具有高硅氧烷含量的浓缩物，然后将它们与不含硅氧烷的多异氰酸酯掺混，可以获得几个优点。首先，可以使许多产物转化为低表面能多异氰酸酯而只产生一种浓缩物。通过将商购的多异氰酸酯与浓缩物掺混形成这种低

表面能多异氰酸酯，不需要分开制备含硅氧烷和不含硅氧烷两种形式的各种产品。最高硅氧烷含量的一个可能缺点是一小部分起始多异氰酸酯加合物的所有异氰酸酯基可能反应。这些不含有异氰酸酯基的分子不能反应形成所得的涂层，因此可能对最终涂层的性质造成不利的影响。

优选的用于本发明产物的反应参与物(reaction partner)是多羟基聚酯、多羟基聚醚、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚内酯、多羟基聚氨酯、多羟基聚环氧化物和聚氨酯涂料技术中已知的任选的低分子量多元醇。聚胺，特别是封端形式，例如聚酮亚胺、噁唑烷或聚醛亚胺也是用于本发明产物的合适的反应参与物。也适合的是含仲氨基的聚天冬氨酸衍生物(天冬氨酸酯)，其也可以起活性稀释剂的作用。

为了制备所述涂料组合物，对多异氰酸酯组分和异氰酸酯-活性组分的量加以选择，使得异氰酸酯基(无论是以封端或未封端的形式存在)与异氰酸酯-活性基团的当量比约为 0.8-3，优选约为 0.9-1.5。所述涂料组合物可以在室温下或较高的温度下固化。

为了加快硬化，所述涂料组合物可含有已知的聚氨酯催化剂，例如：叔胺如三乙胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、1,4-二氮杂二环[2,2,2]-辛烷和 N,N'-二甲基哌嗪；或金属盐，例如氯化铁(III)、氯化锌、2-乙基己酸锌、乙基己酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡(IV)和乙醇酸钼。

依据本发明的产物也是用于单组分湿固化涂料组合物或单组分涂料组合物、优选聚氨酯涂料组合物的有价值的原料，其中异氰酸酯基以通过已知的封端剂封端的形式使用。按照已知的方法通过使异氰酸酯基与合适的封端剂优选在较高的温度(例如约 40-160°C)，任选地在合适的催化剂(例如之前所述的叔胺或金属盐)存在下反应来进行封端反应。

合适的封端剂包括一元酚，例如苯酚、甲酚、三甲基苯酚和叔丁基苯酚；叔醇，例如叔丁醇、叔戊醇和二甲基苯甲醇；容易由烯醇得到的化合物，例如乙酰乙酸酯、乙酰丙酮和丙二酸衍生物，例如丙二酸二乙酯；芳族仲胺，例如 N-甲基苯胺、N-甲基甲苯胺、N-苯基甲苯胺和 N-苯基二甲基苯胺；酰亚胺，例如琥珀酰亚胺；内酰胺，例如 ϵ -己内酰胺和 δ -戊内酰胺；吡唑，例如 3,5-二

甲基吡唑；脞，例如丁酮脞、甲基戊基酮脞和环己酮脞；硫醇，例如甲基硫醇、乙基硫醇、丁基硫醇、2-巯基苯并噻唑、 α -萘基硫醇和十二烷基硫醇；三唑，例如 1H-1,2,4-三唑。

依据本发明的多异氰酸酯混合物还可用作双组分水性涂料组合物中的多异氰酸酯组分。为了用于这些组合物，可以通过将多异氰酸酯混合物与外部乳化剂混合，或者与含阳离子、阴离子或非离子基团的化合物反应而使该多异氰酸酯混合物具有亲水性。与亲水化合物的反应可以在氨基甲酸酯化反应以引入含硅氧烷的化合物之前或之后进行。使多异氰酸酯具有亲水性的方法揭示在同时待审申请美国专利 5,194,487 和 5,200,489 中，该申请的内容通过参考结合于此。该改性的多异氰酸酯混合物的表面张力降低，提高了颜料分散性和基材润湿性。

所述涂料组合物还可含有其它添加剂，例如颜料、染料、填料、流平剂和溶剂。可以通过常规方法如涂装、辊涂、浇涂或喷涂将涂料组合物以溶液或熔体的形式施涂在待涂布的基材上。

依据本发明的含多异氰酸酯混合物的涂料组合物提供具有以下特征的涂层：良好的干燥时间，令人惊奇的对金属底材良好的粘附性，特别优异的耐光性(light-fast)，在热存在下的颜色稳定性和极佳的耐磨性。它们还具有以下特征：高硬度、弹性、极佳的耐化学性、高光泽、良好的耐候性、良好的耐环境侵蚀性和良好的着色性。最重要的是，该涂料组合物具有极佳的表面外观和极佳的清洁性。

还通过以下实施例说明了本发明，但本发明不受限于这些实施例，在这些实施例中，除非另有指示，否则，所有份数和百分数都是以重量计的。

实施例

硅氧烷醇 0411

丁基起始的，甲醇终止的聚二甲基硅氧烷醇，分子量约为 1000(可以 Silaplane FM-0411 从窒素公司(Chisso Corp.)购得)。

硅氧烷醇 4411

甲醇终止的聚二甲基硅氧烷二醇，分子量约为 1000(可以 Silaplane

FM-4411 从室素公司(Chisso Corp.)购得)。

多异氰酸酯 3400

由 1,6-己二异氰酸酯制备的含脲二酮和异氰脲酸酯基的多异氰酸酯, 异氰酸酯含量为 21.5%, 单体二异氰酸酯的含量小于 0.50%, 25℃的粘度为 200mPa.s, 表面张力为 40 达因/厘米(可以 Desmodur N 3400 从拜尔材料科学公司(Bayer Material Science)购得)。

多异氰酸酯 3600

由 1,6-己二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯, 异氰酸酯含量为 22.8%, 单体二异氰酸酯的含量小于 0.25%, 25℃的粘度为 1145mPa.s, 表面张力为 45 达因/厘米(可以 Desmodur N 3600 从拜尔材料科学公司(Bayer Material Science)购得)。

多异氰酸酯 2410

由 1,6-己二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯和亚氨基噁二嗪二酮基的多异氰酸酯, 异氰酸酯含量为 23.6%, 单体二异氰酸酯的含量小于 0.30%, 25℃的粘度为 640mPa.s, 表面张力为 40 达因/厘米(可以 Desmodur XP 2410 从拜尔材料科学公司(Bayer Material Science)购得)。

多异氰酸酯 3200

由 1,6-己二异氰酸酯制备的含缩二脲基的多异氰酸酯, 异氰酸酯含量为 23%, 单体二异氰酸酯的含量小于 0.70%, 25℃的粘度为 1750mPa.s, 表面张力为 47 达因/厘米(可以 Desmodur N 3200 从拜尔材料科学公司(Bayer Material Science)购得)。

多异氰酸酯 3300

由 1,6-己二异氰酸酯制备的含异氰脲酸酯基的多异氰酸酯, 异氰酸酯含量为 21.6%, 单体二异氰酸酯的含量小于 0.3%, 25℃的粘度为 3000mPa.s, 表面张力为 46 达因/厘米(可以 Desmodur N 3300 从拜尔材料科学公司(Bayer Material Science LLC)购得)。

聚酯多元醇 670

三官能聚酯多元醇, 以在乙酸正丁酯中 80%固体的形式提供, 平均当量重量为 500, 25℃的粘度为 2550 mPa.s(可以 Desmophen 670A80 从拜尔材料科

学公司(Bayer MaterialScience LLC)购得)。

液体样品的表面张力

使用威廉米(Wilhelmy)悬片法(烧过的载玻片)测量表面张力。使用 Cahn DCA 312 动态接触角分析仪分析样品。所有样品在分析之前进行搅拌。

膜样品的表面能

使用拉姆-哈特测角计分别测量水和二碘甲烷, 极性和非极性溶剂的前进角。依据欧文-温特(Owens Wendt)程序用前进角计算总固体表面能, 包括极性组分和分散组分。

实施例 1 - 制备多异氰酸酯混合物 1

向配置有机械搅拌、冷水冷凝器、加热套和 N₂ 进口的 250 毫升三颈圆底烧瓶中加入 148.5 克(0.77 当量)多异氰酸酯 3300 和 1.5 克(0.0015 当量)硅氧烷醇 0411。将反应混合物搅拌, 加热到 80℃。在加热 5 小时后, NCO 含量达到 21.56%, 该含量比其理论值 21.50%略高。停止加热, 施加冷水/冰浴。所得的产物在 25℃的粘度为 2739 厘泊, 液体的表面能是 23.6 达因/厘米。

实施例 2-12 - 制备多异氰酸酯混合物 2-12

按照实施例 1 所述类似的步骤使用不同的多异氰酸酯和不同类型和不同量的硅氧烷制备其它多异氰酸酯混合物。对比例中使用异丁醇来表明硅氧烷醇是获得低表面能所必需的。对比例 7、8 和 9 使用的醇的当量分别与实施例 1、3 和 5 中所用的相同。实施例 1-12 的详细情况示于表 1 中。

表 1

实施例	1 (比较)	2 (比较)	3	4	5	6
多异氰酸酯	3300	3300	3600	3600	3600	3600
醇	0411	0411	0411	0411	0411	4411
重量% -OH	1	2	1	2	10	1
当量% -OH	0.19	0.39	0.19	0.36	1.9	0.37
% NCO	21.56	21.21	22.31	21.99	19.82	22.52
% SiO	0.5	1.0	0.5	1.0	4.6	0.5
25℃的粘度, cps	2739	2678	1195	1280	1310	1218
表面张力, 达因/ 厘米	24	24	23	23	23	25

实施例	7 (比较)	8 (比较)	9 (比较)	10	11	12
多异氰酸酯	3300	3600	3600	3400	2410	2410
醇	异丁醇	异丁醇	异丁醇	0411	0411	0411
重量% -OH	0.1	0.1	0.8	1	1	2
当量% -OH	0.19	0.19	1.9	0.19	0.19	0.36
% NCO	21.54	22.76	22.09	21.34	23.28	22.76
% SiO	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	1.0
25℃的粘度, cps	3000	1242	1353	136	670	579
表面张力, 达因/厘米	47	45	44	23	23	22

实施例 13-16—双组分涂料组合物的制备

通过将表 2 所示的多异氰酸酯混合物与聚酯多元醇 670 以 NCO:OH 等于 1.05:1.00 的当量比混合, 每 100 份多异氰酸酯/多元醇掺混物加入 0.05 克二月桂酸二丁基锡来制备双组分涂料组合物。使用 4 密耳的刮棒将涂料刮涂在玻璃板上。涂料在环境条件下在实验室长工作台(benchtop)上固化过夜。实施例 13-16 的详细情况示于表 2 中。

表 2

实施例	13 (比较)	14	15	16
多异氰酸酯混合物所来自的 实施例编号	1	3	10	11
多异氰酸酯混合物的% SiO	0.5	0.5	0.5	0.5
多异氰酸酯混合物, 克	2.1	2.1	2.4	2.1
多元醇, 克	5.5	5.6	5.8	5.7
催化剂, 克	0.01	0.01	0.01	0.01
表面能, 达因/厘米	13	12	9	14
膜透明性	模糊	透明	透明	透明

这些实施例表明由含本发明的多异氰酸酯混合物的双组分涂料组合物可以制备透明涂层, 所述多异氰酸酯混合物含有不同于脲基甲酸酯基的氨基甲酸酯基, 只要所述多异氰酸酯混合物是基于由 1,6-己二异氰酸酯制备的含异氰脲

酸酯、亚氨基噁二嗪二酮和/或脲二酮基且在 25℃和 100%固体下粘度小于 2000 mPa.s 的多异氰酸酯加合物。

实施例 17-22 - 多异氰酸酯混合物作为浓缩物的应用

将 1 克表 3 所示的多异氰酸酯混合物与 9 克表 3 所示的未改性的多异氰酸酯组手工混合。所得多异氰酸酯混合物具有低表面张力值，这表明依据本发明的多异氰酸酯混合物可用于作用于稀释未改性的多异氰酸酯的浓缩物。详细说明示于表 3 中。

表 3

实施例	17	18	19	20 (比较)	21	22 (比较)
多异氰酸酯混合物所来自的实施例编号	5	5	5	9	3	8
多异氰酸酯混合物, 克	1	1	1	1	1	1
未改性的多异氰酸酯重量, 克	3600 9	3200 9	3400 9	3600 9	3600 9	3600 9
最终多异氰酸酯混合物的% SiO	0.5	0.5	0.5	0.0	0.05	0.0
表面张力, 达因/厘米	22	24	23	45	24	45

这些实施例表明本发明的多异氰酸酯混合物可用不含有硅氧烷基团的未改性的多异氰酸酯稀释，仍然提供低表面张力。用相同的未改性的多异氰酸酯稀释实施例 8 和 9 的多异氰酸酯作为比较，不能改变高表面张力。

实施例 23-28—双组分涂料组合物的制备

通过将表 4 所示的多异氰酸酯混合物与聚酯多元醇 670 以 NCO:OH 等于 1.05:1.00 的当量比混合，每 100 份多异氰酸酯/多元醇掺混物加入 0.05 克二月桂酸二丁基锡来制备双组分涂料组合物。使用 2 密耳的刮棒将涂料刮涂在标准热塑性聚烯烃(TPO)板上。涂料在环境条件下在实验室长工作台上固化过夜。实施例 23-28 的详细情况示于表 4 中。

表 4

实施例	23	24 (比较)	25	26 (比较)	27	28 (比较)
多异氰酸酯所来自的实施例编号	5	9	3	8	17	20
最终多异氰酸酯混合物的% SiO	4.6	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
多异氰酸酯, 克	5	5	5	5	5	5
催化剂, 克	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
表面能, 达因/厘米	11	44	15	44	14	43

这些实施例表明由浓缩物制得的含多异氰酸酯混合物的双组分涂料组合物制备的涂层与硅氧烷基团量相同的含多异氰酸酯混合物的双组分涂料组合物直接制备的涂层具有同样的低表面能。由比较多异氰酸酯制得的涂层具有高表面能。

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述, 但应理解, 这些详细描述仅仅是为了说明, 在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改, 本发明仅由权利要求书限定。