



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101072806 B

(45) 授权公告日 2012.09.05

(21) 申请号 200580037216.4

(22) 申请日 2005.09.02

(30) 优先权数据

60/607,107 2004.09.03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/031685 2005.09.02

(87) PCT申请的公布数据

W02006/029141 EN 2006.03.16

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 J·希门尼斯 D·巴塔查尔吉

J·N·阿伊罗普洛斯

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4451317 A, 1984.06.12, 全文.

JP 11-240936 A, 1999.09.07, 全文.

GB 2221465 A, 1990.02.07, 全文.

US 4395529 A, 1983.07.26, 全文.

审查员 贺勇

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

封闭的异氰酸酯和它们在涂料组合物中的用途

(57) 摘要

本发明涉及包含异氰脲酸酯部分的热离解的封闭的多异氰酸酯组合物,其中异氰脲酸酯是双(异氰酸甲酯基)环己烷的反应产物,其中 5 双(异氰酸甲酯基)环己烷是包括顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的两种或多种的混合物,条件是组合物包括至少 5 重量%的 1,4-异构体。当与多羟基化合物共混时,这样的封闭的异氰脲酸酯多异氰酸酯 10 特别用于粉末和溶剂型涂料。

1. 一种多异氰酸酯组合物,其包含含有异氰脲酸酯部分的由热离解的封闭剂封闭的多异氰酸酯,其中异氰脲酸酯是双(异氰酸甲酯基)环己烷的反应产物,其中双(异氰酸甲酯基)环己烷是包含顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的两种或多种的混合物,条件是混合物包括5至90重量%的1,4-异构体,其中所述多异氰酸酯的制备方法包括在异氰酸酯对封闭剂上异氰酸酯反应性基团的比例下使多异氰酸酯与热离解的封闭剂反应以封闭少于40%的异氰酸酯基团,并且所述制备方法包括在三聚催化剂存在下环化多异氰酸酯、当反应混合物的异氰酸酯含量达到20至40重量%时去活化三聚催化剂的步骤,并且其中所述异氰脲酸酯衍生自双(异氰酸甲酯基)环己烷。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述多异氰酸酯为封闭的多异氰酸酯混合物,所述封闭的多异氰酸酯混合物包含至少20重量%异氰脲酸酯封闭的异氰酸酯组合物。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述多异氰酸酯为封闭的多异氰酸酯混合物,所述封闭的多异氰酸酯混合物包含至少30重量%异氰脲酸酯封闭的异氰酸酯组合物。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中热离解的封闭剂选自脞、内酰胺、酚、活性亚甲基化合物、吡唑、硫醇、咪唑、胺、亚胺、三唑、羟基胺、和脂族、环脂族或芳族烷基一元醇。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中热离解的封闭剂是选自脞、内酰胺、吡唑、三唑、羟基胺、和脂族、环脂族或芳族烷基一元醇的至少一种化合物。

6. 根据权利要求4所述的组合物,其中热离解的封闭剂选自脞、酚、己内酰胺、咪唑和活性亚甲基化合物。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述混合物包含10至80重量%的1,4-异构体。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中0.1至50重量%的双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体以外的至少一种多异氰酸酯在混合物中存在。

9. 涂料组合物,其包括(a)根据权利要求1-7任意一项所述的多异氰酸酯组合物和(b)多羟基化合物。

10. 根据权利要求9所述的涂料组合物,其中多羟基化合物选自脂族烃多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、氟多元醇和丙烯酸类多元醇。

11. 根据权利要求10所述的涂料组合物,其中多羟基化合物是聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇或其组合。

12. 根据权利要求9所述的涂料组合物,其中封闭的异氰酸酯基团和多羟基化合物中羟基的当量比是0.4:1至2:1。

13. 根据权利要求10所述的涂料组合物,其中涂料是溶剂型涂料。

14. 根据权利要求13所述的涂料组合物,其中溶剂选自乙醚、四氢呋喃、丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯、二甲苯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸甲氧基丙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、溶剂石脑油或其组合。

15. 根据权利要求13所述的涂料组合物,其中组合物包含40至80重量%封闭的异氰酸酯和多羟基化合物。

16. 一种多异氰酸酯组合物的制备方法,该多异氰酸酯组合物包含含有异氰脲酸酯部

分的由热解离的封闭剂封闭的多异氰酸酯,所述方法包括在异氰酸酯对封闭剂上异氰酸酯反应性基团的比例下使多异氰酸酯与热离解的封闭剂反应以封闭少于 40% 的异氰酸酯基团,在三聚催化剂存在下环化多异氰酸酯,当反应混合物的异氰酸酯含量达到 20 至 40 重量%时去活化三聚催化剂,其中异氰脲酸酯衍生自包含顺式 -1,3- 双(异氰酸甲酯基)环己烷、反式 -1,3- 双(异氰酸甲酯基)环己烷、顺式 -1,4- 双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式 -1,4- 双(异氰酸甲酯基)环己烷的两种或多种的混合物,条件是混合物包括 5 至 90 重量%的 1,4- 异构体。

封闭的异氰酸酯和它们在涂料组合物中的用途

[0001] 本发明涉及包含异氰脲酸酯基团的封闭的 (blocked) 多异氰酸酯, 该异氰脲酸酯基团衍生自双 (异氰酸甲酯基) 环己烷 (bis(isocyanatomethyl)cyclohexane), 这样封闭的多异氰酸酯的制备方法和及其用途。

[0002] 屏蔽或封闭的异氰酸酯广泛用作含水和溶剂型涂料组合物中的交联剂和特别用于双组分聚氨酯涂料。包含异氰脲酸酯环的封闭的多异氰酸酯目前用于粉末涂料应用和溶液型应用, 以生产高性能膜或涂料。基于环脂族异氰酸酯, 如己二异氰酸酯 (HDI) 的异氰脲酸酯的使用由于这类产物的低 T_g 而受到限制。基于异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的产物相似地受到限制, 这是由于基于 IPDI 的产物尽管具有良好的硬度, 通常具有差的耐冲击性 (柔韧性)。

[0003] 因此, 持续需要新的封闭的多异氰酸酯, 该多异氰酸酯具有适于粉末涂料应用的良好 T_g , 它可用于溶剂型应用和得到具有硬度和柔韧性的良好平衡的涂层。

[0004] 本发明提供包含异氰脲酸酯部分的热离解的封闭多异氰酸酯组合物, 其中异氰脲酸酯是双 (异氰酸甲酯基) 环己烷 (bis(isocyanatomethyl)cyclohexane) 的反应产物, 其中双 (异氰酸甲酯基) 环己烷是包括顺式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、反式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、顺式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷和反式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷的两种或多种的混合物, 条件是组合物包括至少 5 重量%的 1,4- 异构体。

[0005] 在另一个实施方案中, 本发明涉及包括 (a) 以上给出的封闭的异氰脲酸酯组合物和 (b) 多羟基化合物的涂料组合物。这样的组合物可用于常规粉末涂料或溶剂型涂料应用的配制剂。

[0006] 本发明进一步提供封闭的异氰脲酸酯组合物的制备方法, 该方法包括在异氰酸酯对封闭剂上异氰酸酯反应性基团的比例下使多异氰酸酯与热离解的封闭剂反应以封闭少于 40% 的异氰酸酯基团和然后在三聚催化剂存在下环化多异氰酸酯, 当达到所需环化程度时去活化三聚催化剂, 其中异氰脲酸酯衍生自顺式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、反式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、顺式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷和反式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷的两种或多种, 条件是组合物包括至少 5 重量%的 1,4- 异构体。

[0007] 本发明的包含异氰脲酸酯的封闭的异氰酸酯组合物从双 (异氰酸甲酯基) 环己烷制备。优选异氰酸酯包括顺式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、反式 -1,3- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷、顺式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷和反式 -1,4- 双 (异氰酸甲酯基) 环己烷的两种或多种, 条件是该异构体混合物包括至少约 5 重量%的 1,4- 异构体。在优选的实施方案中, 组合物包含 1,3- 和 1,4- 异构体的混合物。优选的环脂族二异氰酸酯由如下结构式 I-IV 表示:

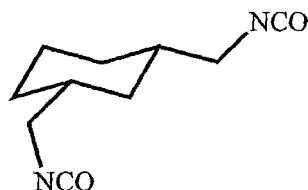
[0008]



[0009] 反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

[0010] 结构式 I

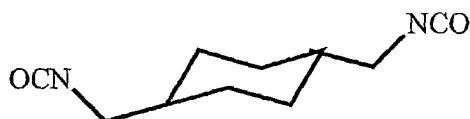
[0011]



[0012] 顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

[0013] 结构式 II

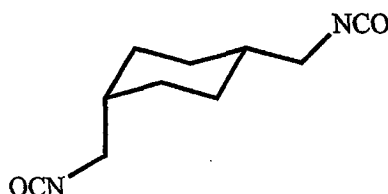
[0014]



[0015] 反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

[0016] 结构式 III

[0017]



[0018] 顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

[0019] 结构式 IV

[0020] 这些环脂族二异氰酸酯可以以掺合物使用,例如从丁二烯和丙烯腈的 Diels-Alder 反应,随后加氢甲酰基化,然后还原胺化以形成胺而制造,即顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷,随后与光气反应以形成环脂族二异氰酸酯混合物。双(氨基甲基)环己烷的制备描述于 U. S. 专利 6, 252, 121。

[0021] 在一个实施方案中,将异氰脲酸酯封闭的异氰酸酯组合物与上述的封闭的环脂族二异氰酸酯单体混合。优选封闭的多异氰酸酯混合物包含至少 20 重量%异氰脲酸酯封闭的异氰酸酯组合物和更优选至少 30 重量%异氰脲酸酯封闭的异氰酸酯组合物。

[0022] 在一个实施方案中,异氰脲酸酯异氰酸酯组合物衍生自包含 5 至 90 重量%的 1, 4-异构体的混合物。优选异构体混合物包括 10 至 80 重量%的 1,4-异构体。更优选至少 20, 最优选至少 30 和甚至更优选至少 40 重量%的 1,4-异构体。

[0023] 在异氰酸酯组合物中,0.1 至 50 重量%的双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体以外的至少一种多异氰酸酯可在混合物中存在。

[0024] 任选地,其它多官能脂族或脂环族异氰酸酯可用于反应混合物以生产三聚体。这样异氰酸酯的说明例是 2,4-和 2,6- 甲苯二异氰酸酯、4,4'- 亚联苯基二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、间-和对-亚苯基二异氰酸酯、1,5- 亚萘基二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯、双(2-异氰酸酯基)反丁烯二酸酯、4,4'- 二环己烷亚甲基二异氰酸酯、

1,5- 四氢亚萘基二异氰酸酯、和异佛尔酮二异氰酸酯。其它多官能异氰酸酯的小数量可以用于配制剂的总多官能异氰酸酯的 0.1% 至 50% 或更多, 优选 0% 至 40%, 更优选 0% 至 30%, 甚至更优选 0% 至 20% 和最优选 0% 至 10 重量%。这些异氰酸酯的封闭单体也可以加入组合物中。

[0025] 由于确定的异构体比例, 本发明的异氰脲酸酯多异氰酸酯具有有利的性能, 如高反应性。此外, 从这样异氰脲酸酯多异氰酸酯制备的涂料显示改进的 Vickers 硬度到 Gardner 冲击比例, 与常规脂族异氰酸酯相比得到具有良好硬度对柔韧性平衡的涂层。

[0026] 用于本发明的封闭剂 (blocking agent) 通常包含活性氢 (连接到氧、硫或氮的氢), 它与二异氰酸酯反应且产物是可逆的, 即热解封闭。代表性封闭剂是选自脞、内酰胺、酚、活性亚甲基、吡唑、硫醇、咪唑、胺、亚胺、三唑、羟基胺、和脂族、环脂族或芳族烷基一元醇的衍生物。

[0027] 合适的脞包括, 例如甲乙酮脞甲基乙基酮脞丙酮脞乙醛脞甲醛脞和环己酮脞。

[0028] 内酰胺的代表性例子包括 ϵ -己内酰胺, γ -丁内酰胺, δ -戊内酰胺和吡咯烷酮。可用作封闭剂的其它内酰胺是在 U. S. 专利 4, 150, 211 中描述的那些, 该文献在此引入作为参考。

[0029] 酚衍生物的例子包括苯酚、甲酚、乙基酚、丁基酚、壬基酚、二壬基酚、苯乙烯化酚、和羟基苯甲酸酯。

[0030] 可以使用的包含活性亚甲基衍生物的代表性封闭剂包括丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、和乙酰丙酮。

[0031] 胺封闭剂的例子是二苯基胺、苯胺和咪唑。亚胺封闭剂的例子包括乙烯亚胺和聚乙烯亚胺。

[0032] 可用于本发明的吡唑封闭剂例如描述于 U. S. 专利 5, 246, 557, 该文献在此引入作为参考, 和包括烷基取代的吡唑封闭剂如 3,5- 二甲基吡唑。

[0033] 代表性硫醇包括丁基硫醇和十二烷基硫醇。

[0034] 咪唑封闭剂的例子包括咪唑 2- 甲基咪唑和 2,5- 二甲基咪唑。

[0035] 三唑的例子包括化合物如 1,2,4- 三唑、1,2,3- 苯并三唑、1,2,3- 甲苯基三唑、4,5- 二苯基-1,2,3- 三唑和烷基取代的三唑, 如 3,5- 二甲基-1,2,4- 三唑。乙醇胺和丙醇胺是可以用作合适封闭剂的羟基胺的例子。用作封闭剂的代表性脂族一元醇包括甲醇、乙醇、氯乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、3,3,5- 三甲基己醇、癸醇和月桂醇。合适的环脂族醇包括, 例如环戊醇和环己醇。合适芳族烷基醇的例子包括苯基甲醇和甲基苯基甲醇。

[0036] 用于本发明的优选封闭剂是脞、酚、己内酰胺、咪唑和活性亚甲基化合物。

[0037] 为制备含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯, 将有机二异氰酸酯在三聚催化剂存在下环化, 和如果需要, 在溶剂和 / 或助剂, 如助催化剂存在下, 有利地在高温下环化, 直到达到所需的异氰酸酯 (NCO) 含量。然后通过去活化催化剂终止反应。如需要, 将过量的单体二异氰酸酯分离出, 优选由蒸馏借助于薄膜蒸发器分离出。依赖于使用的催化剂的类型和数量和依赖于使用的反应条件, 获得含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯混合物, 该混合物可具有异氰脲酸酯基团或低聚物异氰酸酯的不同含量。在此使用的术语三聚体通常表示包含一个或多个异氰脲酸酯环结构的分子。对于本发明的目的, 包含一个异氰脲酸酯环结构的异

氰酸酯在此称为 IR1。包含两个异氰脲酸酯环结构的分子在此称为 IR2。作为通用的类别，除非另外说明，本发明的基于多异氰酸酯包含两个或多个异氰脲酸酯环的化合物称为低聚物三聚体。

[0038] 合适三聚催化剂的例子是叔胺、磷、醇盐、金属氧化物、氢氧化物、羧酸酯和有机金属化合物。证明非常成功的三聚催化剂的例子是氢氧化四烷基铵、三-(N,N-二烷基氨基)-s-六氢三嗪和包含四烷基铵基团或羟基烷基铵基团的弱酸的有机盐，例如三-(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪 (tris-(n,n-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazine)、2-乙基己酸三甲基-N-2-羟基丙基铵和己酸 N,N-二甲基-N-2-羟基丙基铵。由于它们的简单制备和精制，优选的三聚催化剂是三烷基羟基烷基铵盐，例如对叔丁基苯甲酸 N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基铵和特别是 2-乙基己酸 N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基铵。也可引起脲二酮 (uretedione) 基团和低聚物异氰脲酸酯基团作为副产物形成的三聚催化剂通常使用的数量为 0.001 至 0.5 重量%，优选 0.005 至 0.1 重量%，以二异氰酸酯的重量计。也可以通过使用多相催化剂生产三聚体。

[0039] 或者，异氰脲酸酯三聚体可以由三聚采用多相催化剂制备，参见例如 WO 93/18014。固体载体和催化剂上活性基团的合适控制可形成具有非常窄多分散性的异氰脲酸酯三聚体的低聚物混合物，即包含小于 50% IR1 和大于 25% IR2，优选小于 40% IR1 和大于 30% IR2 的产物。此类型的分布提供具有低粘度的高平均分子量产物。

[0040] 在形成所需数量的异氰脲酸酯基团之后，它可以由反应混合物的 NCO 含量的测定而分析确定，通常去活化三聚催化剂。合适去活化剂的例子是无机和有机酸、对应的酰基卤和烷基化剂。去活化剂的具体例子包括磷酸、一氯代乙酸、十二烷基苯 / 磺酸、苯甲酰氯、硫酸二甲酯和磷酸二丁酯。去活化剂可以采用的数量为 1 至 200 摩尔%，优选 20 至 100 摩尔%，以三聚催化剂的数量计。催化剂也可以由热解而去活化。典型的热去活化温度大于 130°C 和低于异氰酸酯的分解温度，通常小于 200°C。

[0041] 为制备异氰脲酸酯，将有机二异氰酸酯在 30 至 120°C 下，优选在 60 至 110°C 下，在三聚催化剂存在下，有利地在反应条件下为惰性的气体气氛下，例如氮气下部分环化。通常进行环化的反应以让单体含量小于 80%。优选进行反应以让单体含量小于 70%。通常在高转化率下反应混合物中剩余的单体数量为 20 至 40%。更优选进行反应以让最终单体含量小于 65%。反应混合物的所需 NCO 含量（即，三聚体和未反应的单体）通常为 20 至 40 重量%。优选反应混合物的所需 NCO 含量为 22 至 38 重量%和更优选 23 至 35 重量%。在达到所需 NCO 含量之后，将三聚催化剂去活化和因此结束异氰脲酸酯形成。在脱除未反应的单体之后，三聚体和三聚体低聚物（IR1、IR2、和高级低聚物）的 NCO 含量通常为异氰脲酸酯多异氰酸酯重量的 12 至 30 重量%和更优选 15 至 21 重量%。

[0042] 反应产物包含单体物质，例如具有单环结构的异氰脲酸酯，以及低聚物物质，例如具有两个或多个环结构的异氰脲酸酯。优选 IR1 在组合物中存在的数量为组合物的 20 至 80 重量%。更优选 IR1 含量为组合物的 25 至 70 重量%。最优选 IR1 含量为组合物的 25 至 65 重量%。在一些应用中，可能需要 IR1 含量为组合物的 30 至 60 重量%。通常组合物包含 5 至 40 重量%的 IR2。由于高级低聚物也可以存在，IR1 和 IR2 组分不必须为组合物的 100%。

[0043] 通常优选生产平均官能度大于 3.0 的脂族异氰酸酯三聚体（异氰脲酸酯）的低聚

物混合物。三聚体的平均官能度由单体的转化程度和催化剂的选择所控制。最终组合物的官能度可以由在此所述的封闭单体的加入而降低。

[0044] 对于本发明,可以将不同的多异氰酸酯在三聚步骤之前混合,或可以将单个异构体的三聚体和高级低聚物形成和然后一起共混。例如,双(异氰酸甲酯基)环己烷的 1,3- 和 1,4- 异构体的三聚体和高级低聚物可以单独生产并混合产物,或 1,3- 和 1,4- 异构体可以在三聚步骤之前一起存在。采用相似的方式,包含双(异氰酸甲酯基)环己烷以外的多官能异氰酸酯的异氰脲酸酯多异氰酸酯可以由如下方式生产:将其它多官能异氰酸酯在三聚之前存在或单独生产并将它与从双(异氰酸甲酯基)环己烷异构体生产的异氰脲酸酯多异氰酸酯共混。当两种异构体在初始反应混合物中存在时,通常优选从 1,3- 和 1,4- 异构体生产异氰脲酸酯多异氰酸酯。也优选任何其它多官能异氰酸酯在三聚反应开始之前或期间存在。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,优选使用 1,3- 和 1,4- 双(异氰酸甲酯基)环己烷单体与另外环状或脂环族异氰酸酯的混合物作为开始多异氰酸酯。在一个实施方案中,1,3- 和 1,4- 双(异氰酸甲酯基)环己烷单体与 1,6- 己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其混合物结合使用。当 HDI 和 / 或 IPDI 用作双(异氰酸甲酯基)环己烷以外的另外多官能异氰酸酯时,HDI 和 / 或 IPDI 的加入数量为总多官能异氰酸酯的至多约 50 重量%。优选加入 HDI 和 / 或 IPDI 以构成总多官能异氰酸酯的至多约 40 重量%。更优选,加入 HDI 和 / 或 IPDI 以构成总多官能异氰酸酯的至多约 30 重量%。

[0046] 本发明的异氰脲酸酯多异氰酸酯的生产优选在溶剂不存在下进行。如需要,可以使用对各自开始材料为惰性的溶剂。优选使用有机溶剂如乙醚、四氢呋喃、丙酮、2- 丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯、二甲苯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸甲氧基丙酯、乙基-3- 乙氧基丙酸酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0047] 将包含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯与化学计量数量的封闭剂,即一摩尔 NCO 每摩尔封闭剂上的 NCO 反应性基团,在 100 至 200°C,优选 120 至 160°C 的温度下反应。优选封闭剂在轻微化学计量过量,例如 1.1 : 1 下加入。反应放热进行。加成反应的转化率可以由合适催化剂的加入而增加。优选,在封闭步骤之前,将残余单体从异氰脲酸酯组合物脱除。

[0048] 在异氰酸酯封闭剂之间的反应可以在溶剂存在下进行。任何轻质液体有机物质可以用作反应介质(溶剂),条件是物质不具有能够与异氰酸酯基团反应的官能度。这样有机反应介质液体的例子包括以上为形成异氰脲酸酯组合物作为潜在溶剂列出的那些。通常加入溶剂以降低异氰脲酸酯组合物的粘度,通常小于 30 重量%。溶剂的加入通常提高封闭步骤的动力学。

[0049] 也可以通过同时进行三聚反应和封闭反应制备包含异氰脲酸酯基团的封闭的多异氰酸酯。

[0050] 也可以通过部分封闭单体和随后三聚化剩余的游离异氰酸酯基团制备包含异氰脲酸酯基团的封闭的多异氰酸酯。中间体部分封闭的异氰酸酯反应物通过使足够数量的封闭剂与有机二异氰酸酯的反应形成以封闭小于 50% 异氰酸酯基团,和更优选,小于 40% 异氰酸酯基团。异氰酸酯封闭的程度可以由异氰酸酯基团滴定确定。由于双(异氰酸甲酯基)环己烷的 1,3- 和 1,4- 异构体的异氰酸酯部分具有相似的反应性,最终产物包含如下

分子的分布 :其中封闭所有的异氰酸酯基团的分子,其中不封闭异氰酸酯基团的分子和其中封闭一部分异氰酸酯基团的分子。

[0051] 在形成以上部分封闭的有机二异氰酸酯中间体之后,将中间体三聚以形成包括异氰脲酸酯封闭的多异氰酸酯和封闭的单体的混合物的多异氰酸酯。

[0052] 本发明的热离解的封闭的多异氰酸酯可以用作涂料组合物的交联或硬化组分,它对本领域技术人员是显然的。涂料组合物除封闭的多异氰酸酯以外,构成含有至少两个结合羟基的至少一种多羟基化合物。

[0053] 用于涂料组合物的多羟基化合物的例子包括脂族烃多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、环氧树脂、氟多元醇和丙烯酸类多元醇。优选使用脂族聚酯和丙烯酸类多元醇 (acyclic polyol)。

[0054] 脂族烃多元醇的例子包括含有末端羟基的聚丁二烯和其氢化产物。聚醚多元醇的例子包括可通过加成反应单独或作为其混合物的烯化氧如环氧乙烷和环氧丙烷与单独或作为其混合物的多元醇如甘油和丙二醇获得的聚醚多元醇、聚丁二醇、可通过反应烯化氧与多官能化合物如乙二胺和乙醇胺获得的聚醚多元醇,和可通过使用这些聚醚作为介质聚合丙烯酸酰胺等获得的所谓聚合物多元醇。

[0055] 聚酯多元醇的例子包括通过缩合反应单独或采用混合物的二元酸与单独或采用混合物的多元醇获得的聚酯多元醇树脂,该二元酸选自羧酸如琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二酸、和对苯二酸,该多元醇选自乙二醇、丙二醇、二甘醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷和甘油,和可使用多元醇通过 ϵ -己内酯的开环聚合获得的聚内酯多元醇。

[0056] 环氧树脂包括,例如如下类型的那些 :酚醛清漆类型、 β -甲基环氧氯丙烷类型 (beta-methylepichlorohidrin type)、环状环氧乙烷 (oxirane) 类型、缩水甘油醚类型、二醇醚类型、脂族不饱和化合物的环氧类型、环氧化脂肪酸酯类型、多羧酸酯类型、氨基缩水甘油基类型、卤化类型和间苯二酚类型,和这些环氧树脂由氨基化合物,多酰胺化合物的改性树脂等。

[0057] 氟多元醇包括,例如如下物质的共聚物 :氟代烯烃和任意的环己基乙烯基醚、羟基烷基乙烯基醚、和单羧酸乙烯基酯。

[0058] 丙烯酸类多元醇包括,例如可通过共聚如下物质获得的那些 :在一个分子中含有一个或多个活性氢的可聚合丙烯酸类单体与可以与其共聚的其它单体。在一个分子中含有一个或多个活性氢的丙烯酸类单体的例子包括选自如下的单一单体或混合单体 :含有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,含有活性氢的甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸 2- 羟二乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、和甲基丙烯酸 2- 羟丁酯,和含有多价活性氢的 (甲基) 丙烯酸酯如甘油的丙烯酸单酯或甲基丙烯酸单酯及三羟甲基丙烷的丙烯酸单酯或甲基丙烯酸单酯。可以与该单体共聚的其它单体的例子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,和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等。如需要,其它聚合单体,例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 和二丙酮丙烯酰胺、苯乙烯、乙烯基甲苯、

醋酸乙烯酯、和丙烯腈的单一一种或混合物可另外用于共聚。

[0059] 在这些多元醇中,特别优选是当量为 100 至 5,000,优选 250 至 3,000 和更优选 500 至 2,000 和数均分子量为 300 至 40,000,优选 500 至 30,000 的丙烯酸类多元醇和聚酯多元醇。多元醇的官能度可以为 2 至 8,而优选官能度为 2 至 4 的多元醇。

[0060] 本发明的涂料组合物中热离解的封闭的多异氰酸酯中封闭的异氰酸酯基团和多羟基化合物中羟基的当量比依赖于涂料膜的所需性能确定,和通常为 0.4 : 1 至 2 : 1,优选 0.5 : 1 至 1.5 : 1;更优选范围是 1 : 1 至 1.1 : 1。

[0061] 涂料组合物也可包含其它添加剂如颜料、染料、填料、流平剂(leveling agent)和溶剂。可以将涂料组合物在溶液中或从熔体由常规方法如涂漆、辊压倾注或喷涂施加到基材。对于溶剂型体系,依赖于用途和目的,溶剂可以任选地选自烃如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、溶剂油(mineral spirits)和石脑油;酮如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮;酯如乙酸乙酯、乙酸正丁酯和乙酸溶纤剂;和醇如丁醇和异丙醇。这些溶剂可以单独使用或采用其至少两种类型的组合使用。

[0062] 如果贮存一些时间为防止涂料物质粘附在一起,可以采用合适的粉末处理它们。合适粉末的例子包括滑石或也可包含有机基团的细分硅酸盐,如通过甲基三氯硅烷的水解获得的硅酸盐。细分散的磷酸钙和可以从高级醇化铝获得的硫酸铝也是合适的。

[0063] 流平剂和光泽改进剂的例子包括聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物、酮-醛缩合树脂、固体有机硅树脂和锌皂、脂肪酸和芳族羧酸的混合物。

[0064] 包括此类型高分子量酚的市售位阻多官能酚证明特别适于用作热稳定剂和抗氧化剂。

[0065] 通常,为制备根据本发明的混合物,将封闭的异氰酸酯、多羟基化合物和任何添加剂剧烈混合在一起,优选使用挤出机或可加热的捏合机或一些其它有力的混合设备,例如双-Z 捏合机。在对于交联太低的温度下将单个组分优选在熔融状态混合。

[0066] 当均匀化根据本发明的混合物时,将它们冷却并将因此获得的固体物质在商业磨机中碾磨以降低到在 0.01 至 0.05mm 的最大范围中的粒子,和如需要,在筛分机中脱除大于约 0.09mm 的粒子。

[0067] 当根据本发明的混合物根据本发明用于涂覆基材时,它们可以由漩流烧结工艺、静电粉末涂覆工艺或静电流动床工艺施加。然后将涂覆的基材在烘干炉中加热,其中将它们暴露于在其下固体漆粉末粒子熔融的温度,聚结以形成均匀膜和最终经历交联与掩蔽剂的消除。这意味着将涂覆的基材通常暴露于 140 至 280°C,优选 120 至 180°C 的温度。在这些条件下释放的异氰酸酯基团与多羟基组分的羟基反应以形成高质量聚氨酯膜。

[0068] 这样制备的涂料组合物可以由任何通常的涂覆方法如喷涂、浸涂、辊涂或电沉积涂覆而涂覆。

[0069] 通过采用上述封闭产物制备的涂料组合物或硬化剂组合物可以用作汽车的面漆或间涂层、耐碎片涂料、汽车部件的涂料、预涂覆金属和金属制品如器具和办公室机器的防腐钢板的涂料、建筑材料的涂料、塑料的涂料、粘合赋予剂(adhesion imparting agent)、密封剂和电沉积涂料。此外包含封闭的异氰酸酯和多羟基化合物的组合物可以用作粘合剂、粘合赋予剂、密封剂等。

[0070] 本发明的包含封闭的异氰酸酯的涂料也可用于在任何耐热基材,如金属、玻璃、陶

瓷和,如需要,也在木材上生产高质量、耐冲击、耐天候和耐溶剂涂层。

[0071] 当用于溶剂型应用时,将三聚体在溶剂中与合适的丙烯酸类多元醇或脂族聚酯多元醇和任选的添加剂混合。在解封闭之后与交联剂反应的任何非质子溶剂可用于生产溶剂型涂料。对于溶剂型涂料通常使用的溶剂包括乙醚、四氢呋喃、丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯、二甲苯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸甲氧基丙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。溶剂型体系通常包含 40 至 80 重量%封闭的异氰酸酯和多羟基化合物。将这些配制剂通常施加到基材如金属和塑料。在由逐渐加热脱除溶剂之后,将封闭的异氰酸酯三聚体由加热解封闭和三聚体立即与多元醇反应以形成高分子量聚合物涂层。对于涂覆塑料,为最小化塑料的热变形,优选是具有更低解封闭温度,例如 120 至 160℃的封闭剂。

[0072] 提供如下实施例以说明本发明。实施例不希望限制本发明的范围和不当这样解释。除非另外说明,所有的百分比按重量计。

[0073] 实施例

[0074] 用于实施例的成分和测试在如下术语表中描述:

[0075] 交联剂 1- 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 由己内酰胺封闭的加合物,从 Degussa Corporation 以当量为 310 的 VESTAGON® EP B1400 购得。

[0076] 交联剂 2- 当量为 345 的 1,3- 环己烷-双(异氰酸甲酯基)和 1,4- 环己烷双(异氰酸甲酯基)的大约 1:1 混合物由己内酰胺封闭的多异氰脲酸酯。

[0077] 交联剂 3- 当量为 340 的 1,3- 环己烷-双(异氰酸甲酯基)由己内酰胺封闭的多异氰脲酸酯。

[0078] 三聚体 1- 当量为 461 的 1,3- 环己烷-双(异氰酸甲酯基)和 1,4- 环己烷双(异氰酸甲酯基)的大约 1:1 混合物的多异氰脲酸酯的 3,5- 二甲基吡唑 (DMP) 加合物

[0079] 三聚体 2- 当量为 494 的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的多异氰脲酸酯的 3,5-DMP 加合物。

[0080] 三聚体 3- 当量为 399 的己二异氰酸酯 (HDI) 的多异氰脲酸酯的 3,5-DMP 加合物。

[0081] 聚酯树脂-从 DSM Resins Corporation 以 Uralac P 6504 购得的饱和,羟基化聚酯树脂。

[0082] 聚合物 1- 从 S. C. Johnson 以当量为 500 的 Joncryl 920 购得的丙烯酸类多元醇。

[0083] 聚合物 2- 从 The Dow Chemical Company 以当量为 1000 的 Tone0240 购得的聚酯多元醇。

[0084] 颜料-从 DuPont Corporation 以 Ti-Pure® R-706 购得的二氧化钛。

[0085] 添加剂 1- 脱气剂,苯偶姻 (98%),购自 Aldrich。

[0086] 添加剂 2- 流动控制剂,从 Solutia 以 Modaflow Powder III 购得。

[0087] 添加剂 3- 流动添加剂,从 BYK Chemie 以 BYK-320 购得。

[0088] 催化剂 1- 金属催化剂,以 Fastcat 4100 购得。

[0089] 催化剂 2- 二月桂酸二丁基锡,从 Air Products Company 以 DabcoT-12 购得。

[0090] 溶剂 1- 乙酸正丁酯,购自 The Dow Chemical Company。

[0091] 溶剂 2- 乙基-3-乙氧基丙酸酯,购自 The Dow Chemical Company。

[0092] 涂料的膜厚度由 ASTM D 1186 测定。

[0093] 凝胶时间由如下方式确定：在热板上在 200 至 204℃ 下采用木制施料器棒的尖端摩擦粉末涂料直到产生固体凝胶。

[0094] 按照 ASTM D 523 测定光泽。

[0095] 膜的铅笔硬度按照 ASTM D 3363 测量。

[0096] 涂料的摆测硬度通过使用 Konig 摆测硬度测试仪测定和以秒报导。

[0097] 通过使用 Cross Hatch Cutter Kit 和按照 ASTM D3359 测定涂料的划格粘合 (Cross Hatch Adhesion)。

[0098] 涂料的耐酸性通过使用 BYK Chemie 梯度温度烘箱测定和作为最低温度 (以℃计) 报导, 使得如果在涂料上放置 15 分钟, H_2SO_4 的 10% 溶液切通到基材。温度越高, 涂料越耐酸。

[0099] 涂料的耐溶剂性报导为要求切通涂料到基材的甲乙酮 (MEK) 双摩擦 (double rubs) 的数目。

[0100] 柔韧性使用锥形心轴按照 ASTM D522 测量。

[0101] 涂料的耐冲击性使用 Gardner 冲击测试仪和按照 ASTM D 2794 测量。

[0102] 制备用于粉末涂料的封闭的多异氰脲酸酯

[0103] 1,3- 和 1,4- 环己烷 - 双 (异氰酸甲酯基) 的 1 : 1 混合物的多异氰脲酸酯的制备按照公开文献 WO 2004/078820 的教导。封闭的材料根据如下过程制备。向装配气体起泡器、机械搅拌器、温度计和冷凝器的 1.0 L 玻璃烧瓶中加入在乙酸丁酯中 70% 固体下的 100 克多异氰脲酸酯。将干燥氮气通过反应器内容物鼓泡同时将它在 70℃ 下加热并将 34 克 ϵ -己内酰胺加入反应混合物中。将反应温度保持在 100 和 120℃ 之间直到反应完全。将反应器内容物冷却到 60℃ 和加入 100 克己烷。将反应器内容物然后冷却到室温以下和将白色沉淀物过滤和采用冷己烷洗涤。将白色粉末在真空烘箱中干燥 24 小时。其它多异氰酸酯 / 多异氰脲酸酯的加合物采用相似的方式进行。

[0104] 制备用于溶剂型涂料的封闭的多异氰脲酸酯

[0105] 1,3- 和 1,4- 环己烷 - 双 (异氰酸甲酯基) 的 1 : 1 混合物的多异氰脲酸酯的制备按照公开文献 WO 2004/078820 的教导。封闭的材料根据如下过程制备。向装配气体起泡器、机械搅拌器、温度计和冷凝器的 1.0L 玻璃烧瓶中加入在乙酸丁酯中 70% 固体下的 463.3 克多异氰脲酸酯。将干燥氮气通过反应器内容物鼓泡同时将它在 70℃ 下加热并将 137.46 克二甲基吡唑加入反应混合物中。将反应温度保持在 100 和 120℃ 之间直到反应完全。将反应器内容物冷却到 60℃ 和加入 58.8 克乙酸丁酯。其它多异氰酸酯 / 多异氰脲酸酯的加合物采用相似的方式进行。

[0106] 实施例 1-3 (粉末涂料)

[0107] 对于实施例 1, 将如下组分加入高速混合机中: 400.3 克聚酯树脂, 200 克颜料, 90.5 克交联剂 1 (NCO : OH 当量比为 1 : 1), 2.02 克添加剂 1, 6.07 克添加剂 2, 和 4.0 克催化剂。将所有的组分在 2300rpm 下预混 43 秒以保证均匀混合并将固体破碎成小粒子。将获得的紧密混合物通过双螺杆挤出机加工以生产均匀粘性熔体。在 400rpm 的加工速度下 3- 区域挤出温度保持在 35℃、70℃ 和 90℃。然后将熔融的挤出物通过一对水冷却的挤压辊, 产生易碎产物。然后将产物使用锤磨机, 缓慢送入研磨腔粉化。

[0108] 将最终粉末静电喷涂到铁磷酸化钢板 (iron phosphated steel panel) (Q Panel

S-412-I) 上。涂料在 200℃下固化 10 分钟。最终膜厚度为 2.0 至 2.14 密耳。在测量它们的物理性能之前使烘箱固化的涂料放置 4 小时。

[0109] 遵循实施例的方法以产生实施例 2 和 3, 区别在于改变每种组分数量以对于每个体系保持 NCO : OH 当量比恒定在 1 : 1。用于这些实施例的数量见表 1。

[0110] 表 1

[0111]

	实施例 1* (交联剂 1)	实施例 2 (交联剂 2)	实施例 3* (交联剂 3)
材料	重量份	重量份	重量份
聚酯树脂	400.3	400.3	380
颜料	200	200	200
交联剂 1	90.5	---	---
交联剂 2	---	98.81	---
交联剂 3	---	---	95.2
添加剂 1	2.02	2	2.9
添加剂 2	6.07	6.07	5.77
催化剂 1	4.0	4.0	3.82

[0112] * 实施例 1 和 3 是对比例。

[0113] 涂料的性能见表 2。结果显示基于本发明的交联剂 (交联剂 2) 的涂料的耐冲击性和硬度优于基于交联剂 1 和 3 的涂料。

[0114] 表 2

[0115]

测试	实施例 1* (交联剂 1)	实施例 2 (交联剂 2)	实施例 3* (交联剂 3)
凝胶时间 (sec)	79.5	72.7	82.5
光泽, 20°	57.6	66.8	67.4
光泽, 60°	87.2	90.5	90.6
铅笔硬度	H	H	H
摆测硬度 (sec.)	187	201	198
耐冲击性 (in. -lb)	53.3	143.7	60

[0116] * 实施例 1 和 3 是对比例。

[0117] 实施例 4-8(溶剂型涂料)

[0118] 将 10.00 克聚合物 1 加入清洁、干燥、宽口瓶中和然后将 8.8 克溶剂 1 和 3.0 克溶剂 2 与聚合物 1 混合。对于实施例 4,然后将 9.67 克三聚体 1(异氰酸酯对羟基的 0.05 摩尔%过量),0.0157 克添加剂 3 和 0.05 重量%(以总固体+溶剂计)催化剂 2 加入聚合物溶液中。然后将配制剂充分混合并放置五分钟以使空气泡逸出。然后使用 #46 绕线棒将配制剂在抛光的冷轧钢板(它由丙酮清洁和在烘箱中干燥)上刮涂以达到干燥膜厚度为 1.5 至 2.0 密耳。使湿涂料膜在室温下闪蒸 10 分钟和然后在烘箱中在 150℃下焙烧 30 分钟。在测量它们的物理性能之前使烘箱固化的涂料放置 24 小时。对于实施例 5,10.37 克三聚体 2 用于代替三聚体 1。对于实施例 6,8.38 克三聚体 3 用于代替三聚体 1。对于实施例 7,9.94 克三聚体 4 用于代替三聚体 1。对于实施例 8,9.84 克三聚体 5 用于代替三聚体 1。获得的涂料的性能见表 3。

[0119] 表 3

[0120]

实施例	三聚体	konig	摆测 硬度	冲击		100MEK 双摩擦	酸蚀 °C	划格粘合无 损害(5B)
				直接	间接			
4	1	177	3 H	70	24	通过	88	5B
5*	2	180	3 H	40	<24	通过	90	5B
6*	3	130	F	200	200	通过(轻微 擦痕)	82	5B

[0121] * 实施例 5 和 6 是对比例

[0122] 结果说明当用于溶剂型涂料时,三聚体 1 得到相对于三聚体 2 和 3 的硬度和柔韧性的更好平衡和相对于三聚体 3 的更好耐酸性。

[0123] 实施例 7 和 8:

[0124] 将 8.25 克聚合物 1 和 1.65 克聚合物 2(聚合物 1 对聚合物 2 的 5/1 重量比)加入清洁、干燥、宽口瓶中和然后将 7.59 克溶剂 1 和 2.90 克溶剂 2 加入聚合物混合物中。对于实施例 8,然后将 8.77 克三聚体 1(异氰酸酯对羟基的 .05 摩尔%过量),0.0275 克添加剂 3 和 0.05 重量%(以总固体+溶剂计)催化剂 2 加入聚合物溶液。然后将配制剂充分混合并放置五分钟以使空气泡逸出。然后使用 #46 绕线棒将配制剂在抛光的冷轧钢板(它由丙酮清洁和在烘箱中干燥)上刮涂以达到干燥膜厚度为 1.5 至 2.0 密耳。使湿涂料膜在室温下闪蒸(flash)10 分钟和然后在烘箱中在 150℃下焙烧 30 分钟。在测量它们的物理性能之前使烘箱固化的涂料放置 24 小时。对于实施例 9,10.50 克三聚体 2 用于代替三聚体 1。

[0125] 获得的涂料的性能见表 4。

[0126] 表 4

[0127]

实施例#		konig	铅笔硬度	冲击		划格粘合无损害(5B)
	三聚体			直接	间接	
8	1	160	H	200	200	5B
9*	2	142	H	200	200	5B

[0128] * 是对比例

[0129] 来自实施例 8 和 9 的结果说明相对于三聚体 2, 三聚体 1 得到硬度和柔韧性的更好平衡。

[0130] 从在此公开的本发明的此说明书或实施的考虑, 本发明的其它实施方案对本领域技术人员是显然的。希望说明书和实施例仅考虑为例示, 本发明的真实范围和精神由权利要求指示。