



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101754990 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

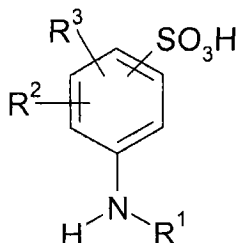
(21) 申请号 200880025073.9 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2008.07.11 *C08G 18/08* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08G 18/28* (2006.01)
07112768.2 2007.07.19 EP *C08G 18/70* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2010.01.18
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/059103 2008.07.11
(87) PCT申请的公布数据
W02009/010469 DE 2009.01.22
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72) 发明人 H·舍费尔 T·策希 A·丁克尔
N·维默尔 P·凯勒
A·M·施泰因布雷歇尔
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 24 页

(54) 发明名称
水分散性聚异氰酸酯

(57) 摘要
本发明涉及特别用于双组分聚氨酯涂料的改进的水分散性聚异氰酸酯。

1. 一种水分散性聚异氰酸酯 (A), 其含有作为合成组分的以下物质:
 - (a) 至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯,
 - (b) 至少一种被取代的芳族磺酸, 其带有仅仅一个伯氨基或仲氨基、优选伯氨基, 并且在芳环上处于氨基邻位的位置是未取代的,
 - (c) 至少一种单官能聚亚烷基二醇,
 - (d) 任选地至少一种高分子量的二醇或多元醇, 和
 - (e) 任选地至少一种低分子量的二醇或多元醇。
2. 权利要求 1 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中组分 (a) 是从 (环) 脂族异氰酸酯合成的多异氰酸酯。
3. 权利要求 1 或 2 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中组分 (a) 是含有脲基甲酸酯和 / 或异氰脲酸酯基团的并且以异佛尔酮二异氰酸酯和 / 或 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯。
4. 权利要求 1-3 中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中组分 (b) 是式 (I) 的被取代的芳族磺酸:



其中

R¹、R² 和 R³ 各自独立地是氢、烷基、环烷基或芳基, 每个所述基团可以被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代,

并且 R² 和 R³ 也可以一起形成环, 优选形成稠合芳环,

前提是 R² 和 R³ 中的至少一个基团不是氢。

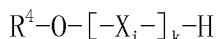
5. 权利要求 4 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中式 (I) 中的 R² 和 R³ 之一是氢, 另一个不是氢。

6. 权利要求 4 或 5 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中式 (I) 中的磺酸基团处于在芳环上的伯氨基或仲氨基的间位。

7. 权利要求 5 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中在式 (I) 中的 R² 和 R³ 取代基中的不是氢的那个基团处于在芳环上的伯氨基或仲氨基的对位。

8. 前述权利要求中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中化合物 (b) 选自 4- 氨基 - 甲苯 2- 磺酸、5- 氨基甲苯 -2- 磺酸和 2- 氨基萘 -4- 磺酸。

9. 前述权利要求中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中化合物 (c) 满足下式:



其中

R⁴ 是 C₁-C₂₀ 烷基, 未间隔或被一个或多个氧和 / 或硫原子间隔和 / 或被一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的 C₂-C₂₀ 烷基, 或是 C₆-C₁₂ 芳基、C₅-C₁₂ 环烷基或含有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环, 或者 R⁵ 和 R⁶ 一起形成不饱和、饱和或芳族的环, 所述环是未间隔的或

被一个或多个氧和 / 或硫原子间隔和 / 或被一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔, 对于在每种情况下的取代基可以是官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环,

k 是 5-40 的整数, 和

对于 $i = 1$ 至 k, 每个 X_i 可以独立地选自 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\text{H}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHVin}-\text{O}-$ 、 $-\text{CHVin}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CHPh}-\text{O}-$ 、和 $-\text{CHPh}-\text{CH}_2-\text{O}-$, 其中 Ph 是苯基, Vin 是乙烯基。

10. 前述权利要求中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其具有以下结构, 基于在合成组分 (a) 中的异氰酸酯基团:

(b) 0.5-30 摩尔%的伯氨基或仲氨基,

(c) 至少 0.3 摩尔%到最多 25 摩尔%, 基于在 (c) 中的异氰酸酯反应性基团,

(d) 0-15 摩尔%, 基于在 (d) 中的异氰酸酯反应性基团, 和

(e) 0-15 摩尔%, 基于在 (e) 中的异氰酸酯反应性基团。

11. 前述权利要求中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中磺酸基团已经被至少部分中和。

12. 权利要求 11 的水分散性聚异氰酸酯 (A), 其中磺酸基团已经被叔胺至少部分地中和。

13. 一种含水涂料组合物, 其含有至少一种前述权利要求中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A) 和至少一种粘合剂, 粘合剂选自: 聚丙烯酸酯多元醇分散体、聚酯多元醇分散体、聚醚多元醇分散体、聚氨酯多元醇分散体、聚碳酸酯多元醇分散体和它们的混杂物。

14. 含有至少一种权利要求 1-12 中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A) 的涂料组合物用于涂覆木材、木片、纸、纸板、卡纸板、织物、膜、皮革、非织造物、塑料表面、玻璃、陶瓷、无机建筑材料、水泥模塑品、纤维 - 水泥板或金属的用途, 这些材料各自可以任选地已被预涂覆和 / 或预处理。

15. 含有至少一种权利要求 1-12 中任一项的水分散性聚异氰酸酯 (A) 的涂料组合物的以下用途: 用于涂覆建筑部件、(大型) 交通工具、飞机、工业应用, 装饰性涂料、桥梁、建筑物、电线杆、罐、容器、管道、发电站、化学装置、船只、起重机、邮箱、板桩、阀门、管道、零件、法兰、连接件、大厅、屋顶和工字钢、家具、窗户、门、木地板、罐涂层和线圈涂层, 用于地面覆盖、停车场, 或用于医院中, 和作为 OEM 和再涂饰应用用于汽车涂饰。

16. 一种涂料、粘合剂或密封剂, 其含有至少一种权利要求 1-12 中任一项的水分散性聚异氰酸酯。

17. 一种被权利要求 16 所述的涂料、粘合剂或密封剂涂覆、粘合或密封的基材。

水分散性聚异氰酸酯

[0001] 本发明涉及一种改进的水分散性聚异氰酸酯,其要更特别地用于双组分聚氨酯涂料或基于水分散体的粘合剂。

[0002] 水分散性聚异氰酸酯已经公知很长时间,通常与多元醇水溶液一起在含水涂料体系中用作交联剂组分。大量的具有水分散作用的成分已经用于这些聚异氰酸酯。

[0003] DE 4113160A1 描述了水分散性聚异氰酸酯,其不仅含有聚醚基团还含有羧酸盐基团。

[0004] 但是,含有这些羧酸盐基团作为活性分散基团的聚异氰酸酯显示不足的储存稳定性和不足的分散性。

[0005] EP198343A2 例如描述了含有碳二酰亚胺的聚异氰酸酯,它们经由磺酸盐基团和任选的聚醚基团而被赋予水分散性。公开了烷氧基化磺酸盐用做带磺酸盐基团的合成组分,以及必须特别制备的磺化二异氰酸酯。

[0006] 此外,EP198343A2 描述了根据 CA928323A1 的 N-(ω -氨基烷基)- ω' -氨基烷基磺酸盐作为带有磺酸盐基团的合成组分。

[0007] EP 703255A1 也描述了含有磺酸盐基团的水分散性聚异氰酸酯。公开了羟基烷基磺酸盐用于改进水分散性,但是没有公开聚醚。

[0008] WO 2004/101638 (= US2006/211815) 公开了自乳化性聚氨酯分散体,其带有聚氧乙烯链并可以带有其它离子性的活性分散基团。

[0009] EP1287052B1 公开了聚异氰酸酯,其中使用 2-(环己基氨基)乙磺酸或 3-(环己基氨基)丙磺酸赋予水分散性。其中,任选地存在聚醚基团作为合成组分。

[0010] 这种水分散性聚异氰酸酯显示不令人满意的干燥时间。

[0011] EP 1704928A2 描述了含水涂料组合物,其除了多异氰酸酯交联剂和粘合剂之外还含有在引入后具有水分散性作用的合成组分,并且其反应性基团可以选自伯氨基和仲氨基,其中具有分散作用的基团可以选自磺酸基团和膦酸基团。

[0012] 给出的例子是大量的含有一个或多个异氰酸酯反应性基团的脂族和芳族磺酸和膦酸。

[0013] 但是,所列出的化合物显示不足的分散性和干燥(参见对比例)。

[0014] 本发明的目的是提供水分散性聚异氰酸酯,其不仅能十分容易地引入,而且具有优良的干燥性能。

[0015] 此目的通过水分散性聚异氰酸酯(A)实现,其含有作为合成组分的以下物质:

[0016] (a) 至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯,

[0017] (b) 至少一种被取代的芳族磺酸,其带有仅仅一个伯氨基或仲氨基、优选伯氨基,并且在芳环上处于氨基邻位的位置是未取代的,

[0018] (c) 至少一种单官能聚亚烷基二醇,

[0019] (d) 任选地至少一种高分子量的二醇或多元醇,和

[0020] (e) 任选地至少一种低分子量的二醇或多元醇。

[0021] 本发明的聚异氰酸酯(A)不仅能非常容易地引入多元醇水溶液中,而且具有优良

的干燥性能。此外,它们使得涂料具有优良的硬度,这例如由高光泽度反映出来。

[0022] 合成组分(a)是至少一种、例如1-3种、优选1-2种、更优选仅仅一种二异氰酸酯或多异氰酸酯。

[0023] 所用的单体异氰酸酯可以是芳族、脂族或脂环族的,优选是脂族或脂环族的,这在本文中简称为(环)脂族。脂族异氰酸酯是特别优选的。

[0024] 芳族异氰酸酯是含有至少一个芳环体系的那些,换句话说不仅是纯芳族化合物而且是芳脂族化合物。

[0025] 脂环族异氰酸酯是含有至少一个脂环族环体系的那些。

[0026] 脂族异氰酸酯是仅仅含有直链或支链的那些,即无环化合物。

[0027] 单体异氰酸酯优选是二异氰酸酯,其带有仅仅两个异氰酸酯基团。但是,它们可以原则上还是具有异氰酸酯基团的单异氰酸酯。

[0028] 原则上,具有平均多于两个异氰酸酯基团的高级异氰酸酯也是可能的。合适的是例如三异氰酸酯,例如三异氰酸酯基壬烷、2,6-二异氰酸酯基-1-己酸2'-异氰酸酯基乙基酯,2,4,6-三异氰酸酯基甲苯、三苯基甲烷三异氰酸酯或2,4,4'-三异氰酸酯基二苯基醚,或二异氰酸酯、三异氰酸酯和高级多异氰酸酯的混合物,高级多异氰酸酯是例如通过相应苯胺/甲醛缩合物的光气化制备的,并代表亚甲基桥接的多苯基多异氰酸酯和相应的环氢化的异氰酸酯。

[0029] 这些单体异氰酸酯不含任何异氰酸酯基团与它们本身的反应产物。

[0030] 单体异氰酸酯优选是具有4-20个碳原子的异氰酸酯。典型二异氰酸酯的例子是脂族二异氰酸酯,例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(1,6-二异氰酸酯基己烷)、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(例如赖氨酸甲基酯二异氰酸酯、赖氨酸乙基酯二异氰酸酯)、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,例如1,4-、1,3-或1,2-二异氰酸酯基环己烷,4,4'-或2,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷,1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸酯基甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯),1,3-或1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷或2,4-或2,6-二异氰酸酯基-1-甲基环己烷,以及3(或4)、8(或9)-双(异氰酸酯基甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷异构体混合物;以及芳族二异氰酸酯,例如甲苯2,4-或2,6-二异氰酸酯和它们的异构体混合物,间-或对-苯二甲撑二异氰酸酯,2,4'-或4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷和它们的异构体混合物,亚苯基1,3-或1,4-二异氰酸酯,1-氯亚苯基2,4-二异氰酸酯,亚萘基1,5-二异氰酸酯,亚联苯基4,4'-二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲基联苯,3-甲基二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯,四甲基苯二甲撑二异氰酸酯,1,4-二异氰酸酯基苯或二苯基醚4,4'-二异氰酸酯。

[0031] 特别优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-或2,4'-二(异氰酸酯基环己基)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。

[0032] 也可以存在所述异氰酸酯的混合物。

[0033] 异佛尔酮二异氰酸酯通常以混合物的形式使用,尤其是顺式和反式异构体的混合物,通常比例是约60:40至80:20(w/w),优选比例是约70:30至75:25,更优选比

例是约 75 : 25。

[0034] 二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯也可以是由不同顺式和反式异构体的混合物的形式。

[0035] 为了本发明,可以不仅使用通过将相应胺光气化获得的那些二异氰酸酯,而且可以使用在不使用光气的情况下获得的那些,即通过无光气方法。根据 EP-A-0 126 299(US 4 596 678)、EP-A-126 300(US 4 596 679) 和 EP-A-355 443(US 5 087 739),例如,(环)脂族二异氰酸酯例如六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)、在亚烷基中具有 6 个碳原子的异构脂族二异氰酸酯、4,4'-或 2,4'-二(异氰酸酯基环己基甲烷)和 1-异氰酸酯基-3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)可以如下制备:使(环)脂族二胺与例如脲和醇反应得到(环)脂族二氨基甲酸酯,并将所述酯随后热分裂成相应的二异氰酸酯和醇。合成通常在循环工艺中连续地进行,并且任选地在 N-未取代的氨基甲酸酯、碳酸二烷基酯和其它从反应工艺循环的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比例或甚至不可检测的比例的氯化化合物,这在例如电子工业应用中是有利的。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,所用的异氰酸酯具有小于 200ppm 的可水解的氯含量总量,优选小于 120ppm,更优选小于 80ppm,非常优选小于 50ppm,尤其是小于 15ppm,特别是小于 10ppm。这可以通过例如 ASTM 标准 D4663-98 检测。当然,也可以使用具有更高氯含量的单体异氰酸酯,例如最多 500ppm。

[0037] 应当理解的是,也可以使用通过(环)脂族二胺与例如脲和醇反应并将所得的(环)脂族二氨基甲酸酯分裂而获得的那些单体异氰酸酯与通过将相应胺光气化而获得的那些二异氰酸酯的混合物。

[0038] 可以与单体异氰酸酯进行低聚的多异氰酸酯(a)通常具有以下特征:

[0039] 这些化合物的平均 NCO 官能度一般是至少 1.8,可以最多是 8,优选是 2-5,更优选是 2.4-4。

[0040] 按照 $NCO = 42g/mol$ 计算,在低聚后的异氰酸酯基团含量一般是 5-25 重量%,除非另有说明。

[0041] 多异氰酸酯(a)优选是以下化合物:

[0042] 1) 含有异氰脲酸酯基团并且从芳族、脂族和/或脂环族二异氰酸酯衍生的多异氰酸酯。这里特别优选的是相应的脂族和/或脂环族异氰酸酯基异氰脲酸酯,和尤其以六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯为基础的那些。所存在的异氰脲酸酯尤其是三异氰酸酯基烷基和/或三异氰酸酯基环烷基异氰脲酸酯,它们构成二异氰酸酯的环状三聚体,或是与它们的含有多于一个异氰脲酸酯环的高级同系物的混合物。所述异氰酸酯基异氰脲酸酯一般具有 10-30 重量%、尤其 15-25 重量%的 NCO 含量和 2.6-8 的平均 NCO 官能度。

[0043] 2) 含有脲二酮基团并具有以芳族、脂族和/或脂环族方式键接的异氰酸酯基的、优选具有以脂族和/或脂环族方式键接的异氰酸酯基的多异氰酸酯,和尤其从六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生的那些。脲二酮二异氰酸酯是二异氰酸酯的环化二聚产物。

[0044] 含脲二酮基团的多异氰酸酯在本发明中作为与其它多异氰酸酯、更尤其在 1) 下提到的那些的混合物获得。为此目的,二异氰酸酯可以在不仅能形成脲二酮基团而且形成

其它多异氰酸酯的反应条件下反应,或者先形成脲二酮基团、随后反应得到其它多异氰酸酯,或者二异氰酸酯先反应得到其它多异氰酸酯、随后反应得到含脲二酮基团的产物。

[0045] 3) 含有缩二脲基团并具有以芳族、脂环族或脂族方式键接的(优选以脂环族或脂族方式键接的)异氰酸酯基的多异氰酸酯,尤其三(6-异氰酸酯基己基)缩二脲或与其高级同系物的混合物。含有缩二脲基团的这些多异氰酸酯一般具有 18-22 重量%的 NCO 含量和 2.8-6 的平均 NCO 官能度。

[0046] 4) 含有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团并具有以芳族、脂族或脂环族方式键接的(优选以脂族或脂环族方式键接的)异氰酸酯基的多异氰酸酯,它们可以通过例如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(a)之间的反应而获得。这些含有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯一般具有 12-24 重量%的 NCO 含量和 2.1-4.5 的平均 NCO 官能度。这种含有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯可以在不使用催化剂的情况下制备,或优选在催化剂的存在下制备,催化剂例如是羧酸铵或氢氧化铵,或脲基甲酸酯化催化剂,例如 Zn(II) 化合物,例如在每种情况下在一元醇、二元醇或多元醇的存在下进行,优选一元醇。含有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯也可以作为与其它多异氰酸酯的混合物制备,更尤其在上述 1) 中定义的那些。

[0047] 5) 含有噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯,优选是从六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生的。这种含有噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯可以从二异氰酸酯和二氧化碳制备。

[0048] 6) 含有亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯,优选是从六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯衍生的。这种含有亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯可以从二异氰酸酯用特定的催化剂制备。

[0049] 7) 脲酮亚胺-改性的多异氰酸酯。

[0050] 8) 碳二酰亚胺-改性的多异氰酸酯。

[0051] 9) 超支化多异氰酸酯,这种多异氰酸酯例如参见 DE-A1 10013186 或 DE-A1 10013187。

[0052] 10) 聚氨酯-聚异氰酸酯预聚物,来自二和/或多异氰酸酯和醇。

[0053] 11) 聚脲-聚异氰酸酯预聚物。

[0054] 12) 多异氰酸酯 1) 至 11)、优选 1)、3)、4) 和 6) 可以在它们的制备后被转化成含有缩二脲基团或氨基甲酸酯/脲基甲酸酯基团并具有以芳族、脂环族或脂族方式键接(优选以(环)脂族方式键接)的异氰酸酯基团的多异氰酸酯。缩二脲基团的形成是例如通过加入水、水给体化合物(例如叔丁醇)或通过与胺反应完成的。氨基甲酸酯/脲基甲酸酯基团的形成是例如通过与一元醇、二元醇或多元醇(优选与一元醇)任选在合适催化剂的存在下反应完成的。这些含有缩二脲基团或氨基甲酸酯/脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯一般具有 18-22 重量%的 NCO 含量和 2.8-6 的平均 NCO 官能度。

[0055] 13) 亲水改性的多异氰酸酯,即含有在 1-12 中所述的基团并且还含有能从向上述分子的异氰酸酯基团加成含有 NCO- 反应性基团和亲水基团而获得的基团的那些多异氰酸酯。后面所述的基团是非离子性基团,例如烷基聚氧乙烯,和/或从磷酸、膦酸、硫酸或磺酸衍生的离子基团,和/或它们的盐。

[0056] 14) 用于双重护理应用的改性多异氰酸酯,即含有在 1-12 中所述的基团并且还含有能从向上述分子的异氰酸酯基团加成含有 NCO- 反应性基团和 UV 交联或可光化辐射交联的基团而获得的基团的那些多异氰酸酯。这些分子例如是 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯和其它羟基乙烯基化合物。

[0057] 上述二异氰酸酯或多异氰酸酯也可以至少部分地以封闭形式存在。

[0058] 用于封闭的化合物种类参见 D. A. Wicks, Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) 以及 43, 131-140 (2001)。

[0059] 用于封闭的化合物的例子是酚、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- 酸性环酮、丙二酸酯或乙酰乙酸烷基酯。

[0060] 在本发明的另一个优选实施方案中,多异氰酸酯 (a) 选自异氰脲酸酯、缩二脲、氨基甲酸酯和脲基甲酸酯,优选选自异氰脲酸酯、氨基甲酸酯和脲基甲酸酯,更优选选自异氰脲酸酯和脲基甲酸酯;尤其是含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

[0061] 在本发明的一个优选实施方案中,多异氰酸酯 (a) 包括含有异氰脲酸酯基团并且从六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯获得的多异氰酸酯。

[0062] 在本发明的一个优选实施方案中,多异氰酸酯 (a) 包括含有异氰脲酸酯基团并且从六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯和从异佛尔酮二异氰酸酯获得的多异氰酸酯的混合物。

[0063] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,多异氰酸酯 (a) 包括含有低粘度多异氰酸酯的混合物,优选粘度为 600-1500mPa. s、更尤其低于 1200mPa. s 的含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,粘度为 200-1600mPa. s、更尤其 600-1500mPa. s 的低粘度氨基甲酸酯和 / 或脲基甲酸酯,和 / 或含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯。

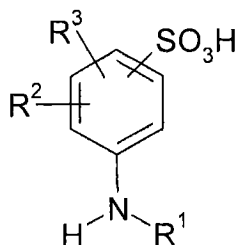
[0064] 在本说明书中,根据 DIN EN ISO 3219/A. 3 在 23°C 下的粘度定义为在锥 / 板体系中剪切速率为 250s⁻¹,除非另有说明。

[0065] 合成组分 (b) 是至少一种、例如 1-3 种、优选 1-2 种、更优选仅仅一种被取代的芳族磺酸,其带有仅仅一个伯氨基或仲氨基、优选伯氨基,并且在芳环上处于氨基邻位的位置是未取代的。

[0066] 这些合成组分 (b) 可以带有至少一个、例如 1-3 个、优选 1-2 个、更优选仅仅一个磺酸基团。

[0067] 优选的这种被取代的芳族磺酸是式 (I) 的那些:

[0068]



[0069] 其中

[0070] R¹、R² 和 R³ 各自独立地是氢、烷基、环烷基或芳基,每个所述基团可以被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代,

[0071] 并且 R² 和 R³ 也可以一起形成环,优选形成稠合芳环,前提是 R² 和 R³ 中的至少一个基团不是氢。

[0072] 这里的定义如下：

[0073] 任选地被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的 C_1-C_{18} 烷基是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1,3,3-四甲基丁基、苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、 α , α -二甲基苄基、二苯甲基、对-甲苯基甲基、1-(对-丁基苯基)乙基、对-氯苄基、2,4-二氯苄基、对-甲氧基苄基、间-乙氧基苄基、2-氰基乙基、2-氰基丙基、2-甲氧基羰基乙基、2-乙氧基羰基乙基、2-丁氧基羰基丙基、1,2-二(甲氧基羰基)乙基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丁氧基乙基、二乙氧基甲基、二乙氧基乙基、1,3-二氧戊环-2-基、1,3-二氧戊环-2-基、2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基丙基、2-辛氧基乙基、氯甲基、2-氯乙基、三氯甲基、三氟甲基、1,1-二甲基-2-氯乙基、2-甲氧基异丙基、2-乙氧基乙基、丁基硫甲基、2-十二烷基硫乙基、2-苯基硫乙基、2,2,2-三氟乙基、2-苯氧基乙基、2-苯氧基丙基、3-苯氧基丙基、4-苯氧基丁基、6-苯氧基己基、2-甲氧基乙基、2-甲氧基丙基、3-甲氧基丙基、4-甲氧基丁基、6-甲氧基己基、2-乙氧基乙基、2-乙氧基丙基、3-乙氧基丙基、4-乙氧基丁基或 6-乙氧基己基，

[0074] 任选地被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的 C_6-C_{12} 芳基是例如苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基、4-联苯基、氯苯基、二氯苯基、三氯苯基、二氟苯基、甲基苯基、二甲苯基、三甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、十二烷基苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、乙氧基苯基、己氧基苯基、甲基萘基、异丙基萘基、氯萘基、乙氧基萘基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二甲氧基苯基、2,6-二氯苯基、4-溴苯基、2-或 4-硝基苯基、2,4-或 2,6-二硝基苯基、4-二甲氨基苯基、4-乙酰基苯基、甲氧基乙基苯基或乙氧基甲基苯基，和

[0075] 任选地被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的 C_5-C_{12} 环烷基是例如环戊基、环己基、环辛基、环十二烷基、甲基环戊基、二甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、丁基环己基、甲氧基环己基、二甲氧基环己基、二乙氧基环己基、丁基硫代环己基、氯环己基、二氯环己基、二氯环戊基，以及饱和或不饱和的双环体系例如降冰片基或降冰片烯基。

[0076] 优选 R^1 可以是氢、未取代的烷基或未取代的环烷基，更优选氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、环戊基和环己基，非常优选氢和甲基，更特别是氢。

[0077] 优选 R^2 和 R^3 各自独立地可以是氢、未取代的烷基或未取代的芳基，更优选是氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、苯基或萘基，非常优选氢、甲基、乙基、异丙基或苯基，更尤其是氢和甲基。

[0078] 当 R^2 和 R^3 一起形成环时， R^2 和 R^3 可以形成 1,4-亚丁基链，或优选 1,3-丁二烯-1,4-亚基链，从而形成各自作为芳环的四氢化萘或萘环。

[0079] 优选， R^2 和 R^3 之一是氢，另一个不是氢。

[0080] 磺酸基团处于在芳环上的伯氨基或仲氨基的对位或间位，优选处于间位。

[0081] 取代基 R^2 和 R^3 也处于芳环上的伯氨基或仲氨基的对位或间位，这取决于磺酸基团的位置。对于 R^2 和 R^3 之一是氢且另一个不是氢的优选情况，不是氢的基团优选处于在芳环上的伯氨基或仲氨基的对位。

[0082] 所以,本发明的一个优选实施方案中,磺酸基团处于相对于在芳环上的伯氨基或仲氨基的 4-位,而 R^2 和 R^3 中的不是氢的基团处于相对于伯氨基或仲氨基的 3-位。

[0083] 在本发明的另一个特别优选的实施方案中,磺酸基团处于相对于在芳环上的伯氨基或仲氨基的 3-位,而 R^2 和 R^3 中的不是氢的基团处于相对于伯氨基或仲氨基的 5-位。

[0084] 在本发明的另一个特别优选的实施方案中,磺酸基团处于相对于在芳环上的伯氨基或仲氨基的 3-位,而 R^2 和 R^3 中的不是氢的基团处于相对于伯氨基或仲氨基的 4-位。

[0085] 根据本发明,在芳环上的伯氨基或仲氨基的每侧上的两个邻位是未取代的。

[0086] 化合物 (b) 优选是 4-氨基甲苯-2-磺酸、5-氨基甲苯-2-磺酸或 2-氨基萘-4-磺酸,更优选 4-氨基甲苯-2-磺酸。

[0087] 组分 (c) 包括单官能的聚氧化烯聚醚醇,它们是合适起始分子与聚氧化烯的反应产物。

[0088] 用于制备单官能聚氧化烯聚醚醇的合适起始分子是硫醇化合物,具有通式 R^4-O-H 的单羟基化合物,或具有通式 R^5R^6N-H 的一元仲胺,

[0089] 其中, R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地是 C_1-C_{20} 烷基,未间隔或被一个或多个氧和 / 或硫原子间隔和 / 或被一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔的 C_2-C_{20} 烷基,或 C_6-C_{12} 芳基、 C_5-C_{12} 环烷基或含有氧、氮和 / 或硫原子的 5-6 元杂环,或者 R^5 和 R^6 一起形成不饱和、饱和或芳族的环,其是未间隔的或被一个或多个氧和 / 或硫原子间隔和 / 或被一个或多个取代或未取代的亚氨基间隔,对于在每种情况下的取代基可以是官能团、芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、卤原子、杂原子和 / 或杂环。

[0090] 优选, R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地是 C_1-C_4 烷基,即甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基;更优选 R^4 、 R^5 和 R^6 是甲基。

[0091] 合适的单价起始分子的例子是饱和的一元醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、异构的戊醇、己醇、辛醇,以及壬醇、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、环己醇、环戊醇,异构的甲基环己醇或羟基甲基环己醇,3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷,或四氢糠基醇;不饱和醇,例如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油基醇;芳族醇,例如苯酚、异构的甲酚或甲氧基苯酚;芳脂族醇,例如苄基醇、茴香醇或肉桂醇;一元仲胺,例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二异丁胺、二(2-乙基己基)胺、N-甲基-和 N-乙基环己胺或二环己基胺;杂环仲胺,例如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑;以及氨基醇,例如 2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、2-二异丙基氨基乙醇、2-二丁基氨基乙醇、3-(二甲基氨基)-1-丙醇或 1-(二甲基氨基)-2-丙醇。

[0092] 从胺制备的聚醚的例子是 **Jeffamine®** M 系列,其代表被甲基封端的具有氨基官能的聚氧化烯,例如 M-600 (XTJ-505),具有氧化丙烯 (PO) / 氧化乙烯 (EO) 比率为约 9 : 1,摩尔质量为约 600 ;M-1000 (XTJ-506) :PO/EO 比率 = 3 : 19,摩尔质量为约 1000 ;M-2005 (XTJ-507) :PO/EO 比率 = 29 : 6,摩尔质量为约 2000 ;或 M-2070 :PO/EO 比率 = 10 : 31,摩尔质量为约 2000。

[0093] 适用于烷氧基化反应的氧化烯是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、乙烯基环氧乙烷和 / 或氧化苯乙烯,它们可以按照任何顺序使用或作为混合物用于烷氧基化反应中。

[0094] 优选的氧化烯是氧化乙烯、氧化丙烯和它们的混合物;特别优选氧化乙烯。

[0095] 优选的聚醚醇是基于聚氧化烯聚醚醇的那些,其中在它们的制备中,上述种类的

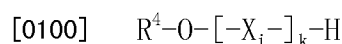
饱和的脂族或脂环族醇用做起始分子。非常特别优选以使用在烷基中具有 1-4 个碳原子的饱和脂族醇制备的聚氧化烯聚醚醇为基础的那些。特别优选从甲醇开始制备的聚氧化烯聚醚醇。

[0096] 一元的聚氧化烯聚醚醇一般平均具有至少两个氧化烯单元 / 每分子, 优选至少 5 个氧化烯单元 / 每分子, 更优选至少 7 个氧化烯单元 / 每分子, 非常优选至少 10 个氧化烯单元 / 每分子, 更尤其是氧化乙烯单元。

[0097] 一元的聚氧化烯聚醚醇一般平均具有至多 50 个氧化烯单元 / 每分子, 优选至多 45 个氧化烯单元 / 每分子, 更优选至多 40 个氧化烯单元 / 每分子, 非常优选至多 30 个氧化烯单元 / 每分子, 更尤其是氧化乙烯单元。

[0098] 一元的聚氧化烯聚醚醇的分子量优选是至多 4000g/mol, 更优选不高于 2000g/mol, 非常优选不低于 250g/mol, 更尤其是 500 ± 100g/mol。

[0099] 所以, 优选的聚醚醇是下式的化合物,



[0101] 其中

[0102] R^4 如上所定义,

[0103] k 是 5-40 的整数, 优选 7-20, 更优选 10-15, 和

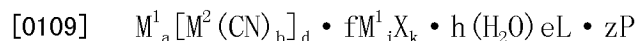
[0104] 对于 $i = 1$ 至 k , 每个 X_i 可以独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHVin-O-$ 、 $-CHVin-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHPh-O-$ 、和 $-CHPh-CH_2-O-$, 优选选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 和 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, 更优选是 $-CH_2-CH_2-O-$, 其中 Ph 是苯基, Vin 是乙烯基。

[0105] 聚氧化烯聚醚醇一般是通过起始分子在催化剂存在下进行烷氧化制备的, 催化剂例如是碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐。

[0106] 聚氧化烯聚醚醇也可以在多金属氧化物的帮助下制备, 通常称为 DMC 催化剂, 其已公知很长时间, 在文献中有广泛描述, 例如参见 US 3, 278, 457 和 US5, 783, 513。

[0107] DMC 催化剂通常通过金属盐与氰基金属酸盐化合物反应制备。为了改进 DMC 催化剂的性能, 通常在反应期间和 / 或之后加入有机配体。DMC 催化剂的制备方法例如参见 US-A 3, 278, 457。

[0108] 典型的 DMC 催化剂具有以下通式:



[0110] 其中

[0111] M^1 是选自以下的金属离子: Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Eu^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Ag^+ 、 Rh^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Pd^{2+} ,

[0112] M^2 是选自以下的金属离子: Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} ,

[0113] M^1 和 M^2 是相同或不同的,

[0114] X 是选自以下的阴离子: 卤离子、氢氧根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、氰离子、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根或亚硝酸根 (NO_2^-)、或两种或多种上述阴离子的混合物, 或一种或多种上述阴离子与选自 CO 、 H_2O 和 NO 中的一种不带电物质的混合物,

[0115] Y 是与 X 不同的阴离子,并选自:卤离子、硫酸根、硫酸氢根、二硫酸根、亚硫酸根、磺酸根(=RSO₃⁻,其中 R=C₁-C₂₀ 烷基、芳基、C₁-C₂₀ 烷基芳基)、碳酸根、碳酸氢根、氰离子、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、二磷酸根、硼酸根、四硼酸根、高氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根和四苯基硼酸根,

[0116] L 是选自以下的水混溶性配体:醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、聚酯、聚碳酸酯、脲、酰胺、腈、硫化物或它们的混合物,

[0117] P 是有机添加剂,选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇失水山梨醇酯、聚亚烷基二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺/丙烯酸共聚物、聚丙烯酸、丙烯酰胺/马来酸共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮/丙烯酸共聚物、聚乙烯基甲基酮、聚4-乙烯基苯酚、丙烯酸/苯乙烯共聚物、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸/马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚乙酸酯、离子表面活性和界面活性的化合物,胆汁酸或其盐、酯或酰胺,多元醇的羧酸酯,和苷,和

[0118] a、b、d、g、n、r、s、j、k 和 t 是大于 0 的整数或分数,

[0119] e、f、h 和 z 是大于 0 的整数或分数或等于 0,

[0120] 其中 a、b、d、g、n、j、k 和 r 以及 s 和 t 的选择使得确保电中性,

[0121] M³ 是氢或碱金属或碱土金属,和

[0122] M⁴ 是碱金属离子或铵离子(NH₄⁺)或烷基铵离子(R₄N⁺,R₃NH⁺,R₂NH₂⁺,RNH₃⁺,其中 R=C₁-C₂₀ 烷基)。

[0123] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,M¹ 是 Zn²⁺,M² 是 Co³⁺ 或 Co²⁺。

[0124] 当金属 M¹ 和 M² 是钴、锰或铁时,它们特别是相同的。

[0125] 催化剂的残余物可以保留在所获得的产物中,或可以用酸中和,酸优选是盐酸、硫酸或乙酸;或盐随后优选可通过例如洗涤或离子交换剂除去。如果合适的话,可以进行部分中和,产物可以在不经过进一步除盐的情况下进一步使用。

[0126] 任选的合成组分(d)包括高分子量的二醇或多元醇,这表示数均分子量至少为 400,优选 400-6000。

[0127] 所述化合物更特别是二元或多元的聚酯多元醇和聚醚多元醇,二元多元醇是优选的。

[0128] 合适的聚酯多元醇尤其包括多元醇与多元羧酸的常规反应产物,其中醇组分是过量使用的。多元羧酸可以是脂族、脂环族、芳族、杂环或烯属不饱和性质的,也可以任选地带卤素取代基。代替多元羧酸,也可以是要酯化的它们的酸酐。合适的多元起始羧酸的例子包括以下物质:琥珀酸,己二酸,癸二酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,偏苯三酸,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,内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,戊二酸酐,马来酸,马来酸酐,或富马酸。

[0129] 过量使用的多元醇包括以下物质:乙烷-1,2-二醇,丙烷-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,丁烯-1,4-二醇,丁炔-1,4-二醇,戊烷-1,5-二醇及其位置异构体,己烷-1,6-二醇,辛烷-1,8-二醇,1,4-二羟基甲基环己烷,2,2-二-4-羟基环己基丙烷,2-甲基-1,3-丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷,三羟甲基乙

烷,己烷-1,2,6-三醇,丁烷-1,2,4-三醇,二甘醇,三甘醇,四甘醇,摩尔质量为378-900、优选378-678的聚乙二醇,摩尔质量为134-1178、优选134-888的聚1,2-丙二醇或聚1,3-丙二醇,摩尔质量为162-2000、优选378-1458、尤其378-678的聚四氢呋喃。

[0130] 优选从二醇和二羧酸形成的聚酯多元醇。

[0131] 其它合适的聚酯多元醇是内酯或内酯混合物与用做起始分子的二元醇的加合物。优选的内酯的例子是 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 γ -丁内酯或甲基- ϵ -己内酯。

[0132] 合适的起始分子更尤其是已定义作为聚酯多元醇的合成组分的低分子量二元醇。

[0133] 当然,也合适作为合成组分的是从羟基羧酸形成的聚酯。此外,适合作为聚酯的合成组分(d)也是聚碳酸酯,其例如可以从光气或碳酸二苯基酯以及过量的作为用于聚酯多元醇的合成组分的低分子量二元醇获得。

[0134] 合适的具有聚醚多元醇适用性的合成组分(d)优选包括聚醚二醇,其可以例如通过在三氟化硼催化下使氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇自身键连或彼此键连来获得,或通过这此化合物单独地或作为与含反应性氢原子的起始组分的混合物进行加成反应获得,起始组分是例如水、多官能醇或胺,例如乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、1,2-或2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,或苯胺。此外,优选用作合成组分(d)的是聚醚-1,3-二醇,例子是在一个羟基上被烷氧基化并且其氧化烯链被含1-18个碳原子的烷基封端的三羟甲基丙烷。

[0135] 任选的合成组分(e)可以是低分子量的二元醇或多元醇,其中优选二元醇。低分子量在这里表示数均分子量为62-399。

[0136] 合适的合成组分(e)包括:乙烷-1,2-二醇,丙烷-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,丁烯-1,4-二醇,丁炔-1,4-二醇,戊烷-1,5-二醇及其位置异构体,己烷-1,6-二醇,辛烷-1,8-二醇,1,4-二羟基甲基环己烷,2,2-二(4-羟基环己基)丙烷,2-甲基-1,3-丙二醇,甘油,三羟甲基丙烷,三羟甲基乙烷,己烷-1,2,6-三醇,丁烷-1,2,4-三醇,二甘醇,三甘醇,四甘醇,低分子量的聚乙二醇、聚1,2-丙二醇、聚1,3-丙二醇或聚四氢呋喃,以及多元醇,例如三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、新戊二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯、季戊四醇、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-己二醇、甘油、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、氢醌、双酚A、双酚F、双酚B、双酚S、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷,1,1-、1,2-、1,3-和1,4-环己烷二甲醇,1,2-、1,3-或1,4-环己二醇,或糖醇,例如山梨醇、甘露醇、双甘油、蔗糖醇、赤藓醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿糖醇(lyxitol)、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇或异麦芽糖醇。优选使用直链1, ω -二羟基链烷,更优选丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇。

[0137] 聚异氰酸酯(A)一般具有以下结构,基于在合成组分(a)中的异氰酸酯基团(作为分子量为42g/mol的NCO计算):

[0138] (b)0.5-30摩尔%的伯氨基或仲氨基,优选0.8-25摩尔%,更优选1.0-20摩尔%,

[0139] (c)至少0.3摩尔%、优选至少0.5摩尔%、更优选至少1.0摩尔%、非常优选至少1.2摩尔%以及最多25摩尔%、优选最多20摩尔%、更优选最多15摩尔%、非常优选最多10摩尔%,基于在(c)中的异氰酸酯反应性基团,

[0140] (d)0-15摩尔%、优选0-10摩尔%、更优选0-5摩尔%、非常优选0摩尔%,基于在(d)中的异氰酸酯反应性基团,和

[0141] (e) 0-15 摩尔%、优选 0-10 摩尔%、更优选 0-5 摩尔%、非常优选 0 摩尔%，基于在 (e) 中的异氰酸酯反应性基团。

[0142] 本发明聚异氰酸酯 (A) 的 NCO 含量一般是 13 重量%或更大，优选 14 重量%或更大，更优选 15 重量%或更大，非常优选 16 重量%或更大，并具有非常好的水分散性。一般不超过 22 重量%。

[0143] 被引入聚异氰酸酯 (A) 中的磺酸盐基团的量 (按照 M_w 为 81.07g/mol 的 SO_3H 计算，根据 DIN 53402 用电势计作为酸值检测) 是至少 1mgKOH/g，优选至少 1.5mgKOH/g，更优选至少 2mgKOH/g，非常优选至少 2.5mgKOH/g，并可以是最多 200mgKOH/g，优选最多 180mgKOH/g，更优选最多 150mgKOH/g，非常优选最多 130mgKOH/g。

[0144] 相对于组分 a)+b)+c)+d)+e) 的总和计，优选的聚异氰酸酯 (A) 具有的结构单元 $[-CH_2-CH_2-O-]$ (作为 44g/mol 计算) 比例是至少 1 重量%，优选至少 1.5 重量%，更优选至少 2 重量%。一般，此比例不大于 20 重量%，优选不大于 12 重量%，更优选不大于 10 重量%。

[0145] 本发明聚异氰酸酯的数均分子量 M_n (通过凝胶渗透色谱检测，使用 THF 作为溶剂，聚苯乙烯作为标准) 一般是至少 400，优选至少 500，更优选至少 700，非常优选至少 1000，并且最多是 5000，优选最多 3000，更优选最多 2000，非常优选最高 1500。

[0146] 一般，本发明的可水乳化的聚异氰酸酯的粘度低于 10,000mPa. s，优选低于 9000mPa. s，更优选低于 8000mPa. s，非常优选低于 7000mPa. s，更特别是 800-6000mPa. s，从而用溶剂稀释不是必要的。

[0147] 本发明的聚异氰酸酯 (A) 一般至少部分地被至少一种碱 (B) 中和。

[0148] 所述碱可以是碱性碱金属、碱土金属或铵盐，更尤其是钠、钾、铯、镁、钙和钡盐，尤其是钠、钾和钙盐，是氢氧化物、氧化物、碳酸氢盐或碳酸盐的形式，优选是氢氧化物的形式。

[0149] 但是，优选的化合物 (B) 是氨或胺，优选叔胺。所述叔胺优选是完全被烷基取代和/或被环烷基取代的那些。

[0150] 这些胺的例子是三甲胺、三乙胺、三正丁胺、乙基二异丙胺、二甲基苄基胺、二甲基苯基胺、三乙醇胺、环戊基二甲胺、环戊基二乙胺、环己基二甲胺和环己基二乙胺。

[0151] 虽然不太优选，但是也可以考虑的是杂环胺，例如吡啶、咪唑、N-烷基化的吗啉、哌啶、哌嗪或吡咯烷酮。

[0152] 一般而言，碱 (B) 用于中和 10-100 摩尔%的在 (A) 中存在的酸基团，优选 20-100 摩尔%，更优选 40-100 摩尔%，非常优选 50-100 摩尔%，更尤其是 70-100 摩尔%。

[0153] 在聚异氰酸酯 (A) 中的组分 (b) 的至少部分中和可以在制备聚异氰酸酯 (A) 之前、期间或之后进行。

[0154] 聚异氰酸酯 (A) 通常通过将各合成组分按照任何顺序混合并反应来制备。优选先加入二异氰酸酯或多异氰酸酯 (a)，一起或接连加入合成组分 (b) 和/或 (c)，并进行反应直到在 (b) 和 (c) 中的反应性基团已被转化。随后，如果需要的话，可以加入化合物 (d) 和/或 (e)。

[0155] 也可以考虑的反应方式是多种单体二异氰酸酯作为组分 (a) 彼此在化合物 (b) 和/或 (c) 的存在下反应。这种反应方式可以参见未公布的欧洲专利申请 07104873.0，递交

日为 2007 年 3 月 26 日,将其内容引入本文供参考。

[0156] 反应一般在 40-170°C 之间的温度下进行,优选 45-160°C,更优选 50-150°C,非常优选 60-140°C。

[0157] 反应可以通过加入能催化异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团之间反应的典型催化剂 (C) 来加速。适用于此目的的催化剂原则上是在聚氨酯化学中常用的所有催化剂。

[0158] 这些催化剂是例如有机胺,更尤其是脂族、脂环族或芳族的叔胺,和 / 或路易斯酸性有机金属化合物。合适的路易斯酸性有机金属化合物的例子包括锡化合物,例如有机羧酸的锡 (II) 盐,例如乙酸锡 (II)、辛酸锡 (II)、乙基己酸锡和月桂酸锡 (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、二 (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。也可以是金属配合物,例如铁、钛、铝、锆、锰、镍和钴的乙酰基丙酮化物。其它金属催化剂可以参见 Blank 等, *Progress in Organic Coatings*, 1999, 第 35 卷, 第 19-29 页。

[0159] 优选的路易斯酸性有机金属化合物是二乙酸二甲基锡、二丁酸二丁基锡、二 (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、乙酰基丙酮化锆和 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮化锆。

[0160] 另外,铋催化剂和钴催化剂和铯盐也可以用做催化剂,合适的铯盐是其中使用以下阴离子的那些化合物: 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 代表 1-20 的数。

[0161] 在这方面优选的是羧酸铯,其中阴离子符合式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 和 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, 其中 n 是 1-20。特别优选的铯盐含有通式为 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 的单羧酸根阴离子,其中 n 是 1-20 的数。特别值得注意的是甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐和 2-乙基己酸盐。

[0162] 如此获得的含有聚异氰酸酯 (A) 的反应混合物一般原样进一步使用。

[0163] 此反应可以任选地在惰性溶剂或溶剂混合物 (E) 的存在下进行。在反应后,溶剂或溶剂混合物优选不除去,而是直接使用含溶剂的聚异氰酸酯。

[0164] 优选极性的非质子溶剂,例如酯、醚、二醇醚和二醇酯,优选丙二醇,更优选乙二醇,以及碳酸酯。

[0165] 酯例如是乙酸正丁酯、乙酸乙酯、乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯和乙酸 2-甲氧基乙酯, γ -丁内酯,以及乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙甘醇或三丙甘醇的单乙酰基和二乙酰基酯,例子是乙酸丁基乙二醇酯和乙酸丁基二乙二醇酯。

[0166] 另外可考虑的是聚 (C_2-C_3) 亚烷基二醇 (C_1-C_4) 单烷基醚乙酸酯,例如单-或双丙甘醇单甲醚的乙酸酯。

[0167] 其它例子是碳酸酯,优选碳酸 1,2-亚乙酯,更优选碳酸 1,2-亚丙酯或碳酸 1,3-亚丙酯。

[0168] 醚是例如四氢呋喃 (THF)、二噁烷,以及乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙甘醇或三丙甘醇的二甲醚、二乙醚或二正丁醚,优选双丙甘醇二甲醚,其作为异构体混合物例如以商品名 **Proglyde®** DMM 从 Dow Chemical Company 获得。

[0169] 特别优选乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基丙-2-基酯、乙酸 2-甲氧基乙基酯、N-甲基

吡咯烷酮、 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯 (**Solvenon®** PC, 4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮)、Butoxyl(乙酸 3-甲氧基-正丁基酯)、乙酸丁基乙二醇酯、乙酸丁基二乙二醇酯、双丙甘醇二甲醚、丙二醇二乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯,以及二羧酸酯及其混合物,以及所述溶剂的混合物。

[0170] 非常特别优选乙酸正丁酯、碳酸 1,2-亚丙酯、乙酸丁基乙二醇酯、乙酸丁基二乙二醇酯、双丙甘醇二甲醚和乙酸 3-甲氧基-正丁基酯。

[0171] 也可以在结束之后和在分散到粘合剂中之前将溶剂 (E) 加入反应混合物中。

[0172] 混合物也可以任选地另外与其它二异氰酸酯或优选多异氰酸酯 (F) 混合,它们原则上可以是与上述 (a) 中给出的二异氰酸酯或多异氰酸酯相同的,但也可以与所述组分 (a) 不同。

[0173] 基于异氰酸酯基团,组分 (F) 的用量可以是聚异氰酸酯 (A) 用量的 0-20 倍,优选是聚异氰酸酯 (A) 用量的 0-10 倍。

[0174] 本发明还提供制备双组分聚氨酯涂料或基于水分散体的粘合剂的方法。为此,将聚异氰酸酯 (A) 与含水多元醇组分 (D) 混合,优选引入到其中。这一般是在温和到激烈的搅拌下进行,从而分散聚异氰酸酯。本发明聚异氰酸酯的优点是它们能分散在这些作为粘合剂的多元醇的水溶液或水分散体中。

[0175] 本发明的可分散的聚异氰酸酯 (A) 可以任选地进一步与额外的未经过分散性改性的多异氰酸酯共混,后者的例子在 (a) 中给出的那些多异氰酸酯,并在共混后可以与粘合剂反应。在这种情况下,应当注意的是本发明的聚异氰酸酯 (A) 必须配备活性分散组分 (b) 和 (c),使得它们能充分地分散,从而完全分散聚异氰酸酯 (聚异氰酸酯 (A) 和未经过分散性改性的多异氰酸酯)。

[0176] 从根据本发明制备并含异氰酸酯基团的水可乳化的聚异氰酸酯制备涂料组合物是通过与多元醇的水溶液、乳液或分散体反应完成的,多元醇是聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚醚多元醇和聚碳酸酯多元醇分散体,以及所述多元醇的混杂物和/或混合物。混杂物表示接枝共聚物和包括化学连接的具有与所述基团不同(或相同)的基团的分子结构部分的其它化学反应产物。优选聚丙烯酸酯多元醇分散体、聚酯多元醇分散体、聚醚多元醇分散体、聚氨酯多元醇分散体、聚碳酸酯多元醇分散体和它们的混杂物。

[0177] 聚丙烯酸酯多元醇可以作为初级或次级分散体、乳液和溶液制备。它们是从烯属不饱和单体制备的。这些首先是含酸基团的共聚单体,例如具有羧酸基团、磺酸基团和/或膦酸基团或它们的盐,例如(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸或乙烯基膦酸。它们其次是含羟基的共聚单体,例如(甲基)丙烯酸的羟基烷基酯或酰胺,例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯和(甲基)丙烯酸 2-或 3-羟基丙基酯。它们第三是既不含酸性基团也不含羟基的不饱和共聚单体,例如(甲基)丙烯酸的烷基酯、苯乙烯和衍生物、(甲基)丙烯腈、乙烯基酯、乙烯基卤化物、乙烯基咪唑等。性能可以例如受聚合物的组成和/或例如受共聚单体的玻璃化转化温度(具有不同的硬度)影响。

[0178] 用于含水应用的聚丙烯酸酯多元醇例如参见 EP 358979(US 5075370)、EP 557844(US 6376602)、EP 1141066(US 6528573) 或 496210(US 5304400)。可商购的次级聚丙烯酸酯乳液的一个例子是**Bayhydrol®** A145(Bayer MaterialScience 的产品)。初级聚丙烯酸酯乳液的一个例子是**Bayhydrol®** VP LS 2318(Bayer MaterialScience 的产

品)和来自 BASF AG 的 **Luhdran®** 产品。

[0179] 其它例子是来自 Cytec 的 **Macrynal®** VSM 6299w/42WA, 和来自 Nuplex Resins 的 **Setalux®** AQ 产品, 例如 **Setalux®** 6510 AQ-42, **Setalux®** 6511 AQ-47, **Setalux®** 6520 AQ-45, **Setalux®** 6801 AQ-24, **Setalux®** 6802 AQ-24, 和来自 BASF Resins 的 **Joncryl®**。

[0180] 聚丙烯酸酯多元醇也可以是多相结构, 例如核-壳结构的情况。

[0181] 用于含水应用的聚酯多元醇例如参见 EP 537568 (US 5344873)、EP 610450 (US 6319981, 缩聚树脂) 和 EP 751197 (US 5741849, 聚酯-聚氨酯混合物)。用于含水应用的聚酯多元醇例如是来自 Worlée-Chemie GmbH 的 WorléePol 产品, 来自 Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH 的 **Necowel®** 产品, 以及来自 Nuplex Resins 的 **Setalux®** 6306 SS-60。

[0182] 用于含水应用的聚氨酯多元醇例如参见 EP 469389 (US 559805)。它们例如以商品名 **Daotan®** 由 DSM NV 销售。

[0183] 用于含水应用的聚醚多元醇例如参见 EP 758007。

[0184] 各种多元醇的混杂物和混合物例如参见 EP 424705 (US 417998)、EP 496205 (US 5387642)、EP 542085 (5308912, 聚丙烯酸酯/聚醚混合物), EP 542105 (US 5331039), EP 543228 (US 5336711, 聚酯/聚丙烯酸酯混杂物), EP 578940 (US 5349041, 聚酯/聚氨酯/碳酸酯), EP 758007 (US 5750613, 聚丙烯酸酯-聚醚混合物), EP 751197 (US 5741849), EP 1141065 (US 6590028)。

[0185] 聚酯/聚丙烯酸酯例如参见 EP 678536 (US 5654391)。次级聚酯/聚丙烯酸酯乳液的一个例子是 **Bayhydrol®** VP LS 2139/2 (Bayer MaterialScience 的产品)。

[0186] 为了引入本发明的水可乳化的聚异氰酸酯, 一般将本发明获得的聚异氰酸酯分布在多元醇的水分散液中是足够的。乳液的产生通常要求能量输入是 0 至不超过 10^8W/m^3 。

[0187] 分散体一般具有 10-85 重量%、优选 20-70 重量%的固含量, 粘度是 $10-500 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0188] 为了制备涂料组合物, 聚异氰酸酯 (A) 以及任选的 (F) 和粘合剂彼此按照异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团之间的摩尔比为 0.1 : 1 至 10 : 1 来混合, 优选 0.2 : 1 至 5 : 1, 更优选 0.3 : 1 至 3 : 1, 非常优选 0.5 : 1 至 2.5 : 1, 如果合适的话也可以混入其它的常规涂料成分, 并将最终的组合物施用到基材上。

[0189] 在本发明的一个实施方案中, 当使用初级 (聚丙烯酸酯) 分散体时, NCO 与 NCO 反应性基团之比是 1 : 8 至 2 : 1, 优选 1 : 2 至 1 : 3, 更优选约 1 : 2.5。

[0190] 在本发明的另一个实施方案中, 当使用次级 (聚丙烯酸酯) 分散体时, NCO 与 NCO 反应性基团之比是 1.3 : 1 至 2 : 1, 优选 1.4 : 1 至 1.8 : 1。

[0191] 一般进行固化直到固化的材料能进一步处理。与此相关的性能是例如脱尘干燥、全干、耐封闭性或可包装性。

[0192] 在一个优选实施方案中, 固化在室温下在不超过 12 小时内进行, 优选最多 8 小时, 更优选最多 6 小时, 非常优选最多 4 小时, 更尤其是最多 3 小时。

[0193] 在另一个优选方案中, 固化例如在最高 80°C 的温度进行半小时。在冷却后, 可以另外必要地进行室温后固化。

[0194] 基材的涂覆按照本领域技术人员公知的常规方法进行,包括将至少一种涂料组合物按照所需要的厚度施用到要涂覆的基材上,并除去在涂料组合物中可能存在的任何挥发性成分,任选地在加热下进行。此操作可以任选地重复一次或多次。向基材的施用可以按照公知的方式进行,例如通过喷涂、抹涂、刮刀涂、刷涂、滚动、辊涂、倾倒、层合、注射反模塑或共挤出。

[0195] 这种要固化的膜的厚度可以是 $0.1\ \mu\text{m}$ 到数 mm , 优选 $1\text{--}2000\ \mu\text{m}$, 更优选 $5\text{--}200\ \mu\text{m}$, 非常优选 $10\text{--}60\ \mu\text{m}$ (基于处于已脱除溶剂状态的涂料)。

[0196] 本发明还提供用本发明的多涂层油漆体系涂覆的基材。

[0197] 这种聚氨酯涂料尤其适用于要求特别高水平的施用可靠性、户外耐侯性、光学质量、耐溶剂性、耐化学品性和耐水性的应用。

[0198] 所得的涂料组合物和涂料配制剂适用于涂覆基材,例如木材、木片、纸、纸板、卡纸板、织物、膜、皮革、非织造物、塑料表面、玻璃、陶瓷、无机建筑材料,例如水泥模塑品、纤维-水泥板或金属,它们各自可以任选地已被预涂覆和/或预处理,更尤其用于塑料表面。

[0199] 这种涂料组合物适合作为涂料或用于室内或室外涂料中,即涉及暴露于日光的应用,优选建筑部件,在(大型)交通工具和飞机上的涂料,和工业应用,装饰性涂料,桥梁,建筑物,电线杆,罐,容器,管道,发电站,化学装置,船只,起重机,油箱,板桩,阀门、管道、零件、法兰、连接件、大厅、屋顶和工字钢,家具,窗户,门,木地板,罐涂层和线圈涂层,用于地面覆盖,例如在停车场,或用于医院中,和作为 OEM 和再涂饰应用于汽车涂饰。

[0200] 这种涂料组合物优选在室温至 80°C 的温度下使用,优选室温至 60°C ,更优选室温至 40°C 。所述制品在这里优选是不能高温固化的那些,例如大型机器、飞机、大体积交通工具,和再涂饰应用。

[0201] 本发明的涂料组合物更特别地用做透明涂料、底涂料、面涂料、底漆和二道底漆。

[0202] 这种聚异氰酸酯组合物可以用做用于生产涂料、粘合剂和密封剂的固化剂。

[0203] 本发明因此还提供涂料、粘合剂和密封剂,其含有至少一种本发明的聚异氰酸酯组合物,以及提供使用它们涂覆、粘合或密封的基材。

[0204] 在本说明书中使用的 ppm 或百分比数字表示重量百分比和按重量计的 ppm,除非另有说明。

[0205] 以下实施例用于说明本发明,但不起限制作用。

实施例

[0206] 聚异氰酸酯 PI 1

[0207] 通过使 1,6-二异氰酸酯基己烷 (HDI) 的一些异氰酸酯基团进行三聚制得的聚异氰酸酯,并且其含有异氰脲酸酯基团,所述聚异氰酸酯基本上由三(6-异氰酸酯基己基)异氰脲酸酯和其高级同系物组成, NCO 含量是 22.2%, 单体二异氰酸酯含量小于 0.3%, 在 23°C 下的粘度是 $1900\text{mPa}\cdot\text{s}$, 平均 NCO 官能度是约 3.3。

[0208] 聚异氰酸酯 PI 2

[0209] 通过使 1,6-二异氰酸酯基己烷 (HDI) 的一些异氰酸酯基团进行三聚制得的低粘度聚异氰酸酯,并且其含有异氰脲酸酯基团,所述低粘度聚异氰酸酯基本上由三(6-异氰酸酯基己基)异氰脲酸酯和其高级同系物组成, NCO 含量是 23.5%, 单体二异氰酸酯含量小

于 0.3%，在 23℃ 下的粘度是 1330mPa. s, 平均 NCO 官能度是约 3.45。此产物可以以商品名 **Basonat®** LR9046 从 BASF Aktiengesellschaft (德国 Ludwigshafen) 获得。

[0210] 聚异氰酸酯 PI 3

[0211] 通过使 1- 异氰酸酯基 -3,3,5- 三甲基 -5-(异氰酸酯基甲基) 环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯 ;IPDI) 的一些异氰酸酯基团进行三聚制得的聚异氰酸酯, 并且其含有异氰脲酸酯基团, 所述聚异氰酸酯基本上由三 (6- 异氰酸酯基己基) 异氰脲酸酯和其高级同系物组成, NCO 含量是 12.0 重量%, 单体二异氰酸酯含量小于 0.5 重量%, 在 23℃ 下的粘度是 600mPa. s, 平均 NCO 官能度是约 3.0。此产物可以以商品名 **Basonat®** IT 170B 从 BASFAktiengesellschaft (德国 Ludwigshafen) 获得。

[0212] 聚异氰酸酯 PI 4

[0213] 通过使 1,6- 二异氰酸酯基己烷 (HDI) 的一些异氰酸酯基团进行脲基甲酸酯化制得的聚异氰酸酯, 并且其含有脲基甲酸酯基团, 所述聚异氰酸酯的 NCO 含量是 22.0%, 单体二异氰酸酯含量小于 0.3%, 在 23℃ 下的粘度是 1100mPa. s, 平均 NCO 官能度是约 4.9。此产物可以以商品名 **Basonat®** HA 100 从 BASF Aktiengesellschaft (德国 Ludwigshafen) 获得。

[0214] 聚异氰酸酯 PI 5

[0215] 通过使 1,6- 二异氰酸酯基己烷 (HDI) 的一些异氰酸酯基团进行脲基甲酸酯化制得的聚异氰酸酯, 并且其含有脲基甲酸酯基团, 所述聚异氰酸酯的 NCO 含量是 19.5%, 单体二异氰酸酯含量小于 0.3%, 在 23℃ 下的粘度是 350mPa. s, 平均 NCO 官能度是约 2.8。此产物可以以商品名 BasonatHA 300 从 BASF Aktiengesellschaft (德国 Ludwigshafen) 获得。

[0216] 聚醚醇

[0217] 聚醚醇 PEO 1

[0218] 按照 DIN 53240 检测, 从甲醇和在氢氧化钾催化下制备的单官能聚氧乙烯具有 112mg KOH/g 的平均羟值, 对应于 500g/mol 的分子量。仍然存在的催化剂残余物随后用乙酸中和。通过用 HCl 滴定测得碱度是 10.6mmol/kg。

[0219] 聚醚醇 PEO 2

[0220] 按照 DIN 53240 检测, 从甲醇和在氢氧化钾催化下制备的单官能聚氧乙烯具有 112mg KOH/g 的平均羟值, 对应于 500g/mol 的分子量。仍然存在的催化剂残余物随后用乙酸中和, 并且产物进行脱盐。在此工序过程中, 所形成的乙酸钾也被除去。

[0221] 实施例 1

[0222] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 6.25g (33.4mmol) 的 4- 氨基甲苯 -2- 磺酸和 4.25g (33.4mmol) 的二甲基环己胺混合, 也与 20g 的聚醚醇 PEO 1 混合, 将混合物于 100℃ 搅拌 30 分钟。此反应通过添加 0.15g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有 18.1% 的 NCO 含量, 在 23℃ 下的粘度为 5370mPa. s, 磺酸盐基团含量是 122mmol/kg。

[0223]

固含量	100%
NCO 含量	18.1%

固含量	100%
NCO 官能度	3.0
粘度 (23°C)	5370mPa * s
磺酸盐基团含量	122mmol/kg(对应于 1.0 重量%)
引入的氧化烯基团含量	6.7%

[0224] 实施例 2

[0225] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 3.13g(16.7mmol) 的 4-氨基甲苯-2-磺酸和 2.13g(16.7mmol) 的二甲基环己胺混合,也与 10g 的聚醚醇 PEO 1 混合,将混合物于 100°C 搅拌 1 小时。此反应通过添加 0.15g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有 19.95% 的 NCO 含量,在 23°C 下的粘度为 4250mPa. s,磺酸盐基团含量是 66mmol/kg。

[0226]

固含量	100%
NCO 含量	19.95%
NCO 官能度	2.9
粘度 (23°C)	4250mPa * s
磺酸盐基团含量	66mmol/kg(对应于 0.53 重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.5%

[0227] 实施例 3

[0228] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 4.7g(25.1mmol) 的 4-氨基甲苯-2-磺酸和 3.19g(25.1mmol) 的二甲基环己胺混合,也与 5g 的聚醚醇 PEO 1 混合,将混合物于 100°C 搅拌 1 小时。此反应通过添加 0.05g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有 20.2% 的 NCO 含量,在 23°C 下的粘度为 6630mPa. s,磺酸盐基团含量是 96mmol/kg。

[0229]

固含量	100%
NCO 含量	20.2%
NCO 官能度	3.1
粘度 (23°C)	6630mPa * s
磺酸盐基团含量	96mmol/kg(对应于 0.78 重量%)

固含量	100%
引入的氧化烯基团含量	1.8%

[0230] 实施例 4

[0231] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 2 与 3.13g(16.7mmol) 的 4-氨基甲苯-2-磺酸和 2.13g(16.7mmol) 的二甲基环己胺混合,也与 10g 的聚醚醇 PEO 1 混合,将混合物于 100℃ 搅拌 30 分钟。此反应通过添加 0.15g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有 20.3% 的 NCO 含量,在 23℃ 下的粘度为 3962mPa·s,磺酸盐基团含量是 66mmol/kg。

[0232]

固含量	100%
NCO 含量	20.3%
NCO 官能度	3.0
粘度 (23℃)	3962mPa·s
磺酸盐基团含量	66mmol/kg (对应于 0.53 重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.5%

[0233] 实施例 5

[0234] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 4 与 3.13g(16.7mmol) 的 4-氨基甲苯-2-磺酸和 2.13g(16.7mmol) 的二甲基环己胺混合,也与 10g 的聚醚醇 PEO 1 混合,将混合物于 100℃ 搅拌 30 分钟。此反应通过添加 0.15g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有 20.3% 的 NCO 含量,在 23℃ 下的粘度为 1977mPa·s,磺酸盐基团含量是 66mmol/kg。

[0235]

固含量	100%
NCO 含量	20.3%
NCO 官能度	2.9
粘度 (23℃)	1977mPa·s
磺酸盐基团含量	66mmol/kg (对应于 0.53 重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.5%

[0236] 实施例 6

[0237] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 5 与 3.13g(16.7mmol) 的 4-氨基甲苯-2-磺酸和 2.13g(16.7mmol) 的二甲基环己胺混合,也与 10g 的聚醚醇 PEO 1 混合,将混合物于 100℃ 搅拌 30 分钟。此反应通过添加 0.15g 的对甲苯磺酸而停止。非常易于水分散的产物具有

16.7%的NCO含量,在23℃下的粘度为933mPa·s,磺酸盐基团含量是66mmol/kg。

[0238]

固含量	100%
NCO含量	16.7%
NCO官能度	2.3
粘度(23℃)	933mPa·s
磺酸盐基团含量	66mmol/kg(对应于0.53重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.5%

[0239] 实施例7

[0240] 将250g的聚异氰酸酯PI 1与10g的聚醚醇PEO 2混合,并将混合物于100℃反应30分钟,然后加入3.13g(16.7mmol)的4-氨基甲苯-2-磺酸和2.13g(16.7mmol)的二甲基环己胺,并使混合物于80℃再反应30分钟。非常易于水分散的产物具有20.15%的NCO含量,在23℃下的粘度为3450mPa·s,磺酸盐基团含量是63mmol/kg。

[0241]

固含量	100%
NCO含量	20.15
NCO官能度	3.0
粘度(23℃)	3450mPa·s
磺酸盐基团含量	63mmol/kg(对应于0.47重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.5%

[0242] 实施例8

[0243] 将142.9g的聚异氰酸酯PI 1和153g的聚异氰酸酯PI 3与10g的聚醚醇PEO 2混合,并将混合物于100℃反应1小时,然后加入3.13g(16.7mmol)的4-氨基甲苯-2-磺酸和2.13g(16.7mmol)的二甲基环己胺,并使混合物于80℃再反应1小时。非常易于水分散的产物具有16.5%的NCO含量,在23℃下的粘度为8707mPa·s,磺酸盐基团含量是91mmol/kg。

[0244]

固含量	85%
NCO含量	16.5%

固含量	85%
NCO 官能度	3.0
粘度 (23°C)	8707mPa * s
磺酸盐基团含量	91mmol/kg (对应于 0.43 重量%)
引入的氧化烯基团含量	3.0%

[0245] 实施例 9 (对比)

[0246] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 12.5g (72.2mmol) 的 4-氨基苯磺酸 (磺胺酰) 和 9.17g (72.2mmol) 的二甲基环己胺混合,并使混合物先于 80°C 搅拌 5 小时,然后于 100°C 搅拌 1 小时。磺胺酰没有溶解。

[0247] 实施例 10 (对比)

[0248] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 12.5g (72.6mmol) 的 3-氨基苯磺酸 (间胺酸) 和 9.7g (72.2mmol) 的二甲基环己胺混合,并使混合物先于 80°C 搅拌 5 小时,然后于 100°C 搅拌 1 小时。间胺酸没有溶解。

[0249] 实施例 11 (对比)

[0250] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 12.5g (66.8mmol) 的 2-氨基甲苯 -5-磺酸和 8.5g (66.8mmol) 的二甲基环己胺混合,并使混合物先于 100°C 搅拌 3 小时。2-氨基甲苯 -5-磺酸没有溶解。

[0251] 实施例 12 (对比)

[0252] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 12.5g (66.8mmol) 的 5-氨基甲苯 -2-磺酸和 8.5g (66.8mmol) 的二甲基环己胺混合,并使混合物先于 100°C 搅拌 3 小时。5-氨基甲苯 -2-磺酸溶解,但是产物是不能水分散的。

[0253] 实施例 13 (对比)

[0254] 将 250g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 12.5g (49.5mmol) 的 3-(4-(2-羟基乙基)-1-哌嗪基)丙磺酸 (HEPPS) 和 6.3g (49.5mmol) 的二甲基环己胺混合,并使混合物先于 100°C 搅拌 4 小时。HEPPS 没有溶解。

[0255] 实施例 14 (对比,与实施例 1 相似,DE 199 58 170)

[0256] 将 500g 的聚异氰酸酯 PI 1 于 100°C 在 30 分钟内与 88g 的聚醚醇 PEO2 混合,并将混合物在此温度搅拌约 2 小时直到达到 17.6% 的理论 NCO 值。然后通过加入 0.01g 的乙基己酸锌 (II) 进行脲基甲酸酯化反应,并且当达到 16.2% 的 NCO 值时,通过添加 0.01g 的苯甲酰氯停止反应。所得的异氰酸酯具有 6800mPa. s 的粘度。

[0257] 实施例 15 (对比,与实施例 3 相似,EP 1 287 052)

[0258] 将 500g 的聚异氰酸酯 PI 1 与 15.4g (0.07mol) 的 3-(环己基氨基)丙磺酸和 9.0g (0.07mol) 的二甲基环己胺混合。将混合物在 80°C 反应 2 小时,得到 NCO 含量为 20.5% 且粘度为 6000mPa. s 的水分散性聚异氰酸酯。

[0259] 实施例 16 (对比)

[0260] 来自 BASF AG, Ludwigshafen 的 **Basonat®** HW 100, NCO 含量为 17%, 粘度 (23°C)

是 4000mPa. s。

[0261] 实施例 17(对比)

[0262] 来自 Rhodia 的 **Rhodocoat®** WT 2102, NCO 含量为 18.76%。

[0263] 应用实施例 A

[0264] 在含水的双组分 (2K) 聚氨酯体系中用做交联剂 (手工引入)

[0265] 羟基官能组分 A (多元醇 A) :

[0266] 将 100 份的约 45% 的羟基官能聚丙烯酸酯树脂 **Luhydran®** S 937 T (来自 BASF AG, Ludwigshafen, 平均羟值为 100mg KOH/g (基于固体)) 的水分散液与 2.4 份的乙酸丁基二乙二醇酯、6.5 份乙酸丁基乙二醇酯、6.4 份的完全软化水、1.46 份二甲基乙基胺 (1 : 1 在水中)、3.75 份完全软化水、0.38 份消泡剂 **Agitan®** 299 (来自 Münzing Chemie GmbH, Heilbronn) 和 0.63 份的润湿和流动剂 **Fluorad®** FC 4430 (10% 在水中, 来自 3M) 混合。羟基官能组分在搅拌下用 Dispermat 装置均化。在使用之前, 应当将溶液的 pH 设定到建议的 8.0-8.5 的 pH 范围内。

[0267] 异氰酸酯官能组分 :

[0268] 除了表 1 中所述之外, 将来自上述实施例的异氰酸酯用双丙甘醇二甲醚 (**Proglyde®** DMM, 来自 DOW) 稀释到 80% 的固含量。

[0269] 多元醇 A、聚异氰酸酯和其它量的水 (参见表 1) 的乳化是如下手工进行的: 将羟基官能组分放入 100ml 玻璃容器中, 并加入聚异氰酸酯组分。在 30 秒后, 使用木勺手工搅拌混合物约 30 秒。加入使总涂料量达到 37% 固含量所需要的量的水, 并再继续搅拌 20 秒, 然后, 使混合物静置 10 分钟以进行脱气。各组分的比例列在表 1 中。

[0270] 表 1: 在含水的 2K PU 涂料中使用聚异氰酸酯。

[0271] 各组分的比例

[0272]

所用聚异氰酸酯的 实施例编号	2	4	5	14 (对比)	16 (对比)
多元醇 A [g]	70	70	70	70	70
聚异氰酸酯 [g]	4.8	4.6	4.4	6.0	5.7
水 [g]	2.4	12.0	13	3.7	3.4
非挥发性级分	38.5	34.3	34.0	38.5	38.5

[0273] 然后用拉膜框架 (箱式涂棒) 按照 150 μm 的湿膜厚度施用膜。

[0274] 在气候调节室中在 50 ± 10% 的大气湿度和 23 ± 2°C 下观察。进行的实验如下:

[0275] 在玻璃板上的膜印痕。

[0276] 根据 DIN 53157 的 **König** 摆测硬度, 摇摆次数 (玻璃板)。

[0277] 光泽度 (Bonder 板)。

[0278] 涂砂实验: 用涂砂实验评价全干性 (玻璃板; 检测两次)。

[0279] 为了检测全干性, 在涂层上运行两个小轮。这些轮子具有 19-29mm 的直径和 3mm

的宽度。将加料斗(107-117g的固有重量和60-80g的砂子)放到轮子上,然后放到湿涂膜上,这在涂膜中产生了宽沟槽。在此沟槽的中间开始检测。在拉下后立即将涂层沿着轮子下方以1cm/h的速度拉过。当清晰的轨迹不再明显或当轨迹被干扰数厘米时,涂膜已经全干。

[0280] 获得的膜具有以下性能:

[0281]

来自实施例的 聚异氰酸酯	2	4	5	14(对比)	16(对比)
烧杯中的沉淀	痕量	痕量	痕量	非常多	多
湿膜的光学质量	均匀的膜, 良好的流平性	均匀的膜, 良好的流平性	均匀的膜,良 好的流平性	体积大的凝 块,有鱼眼,	一些凝块,有 分离的条纹
光泽度(30分 钟,60°C,24 h RT),60° [%]	96	90	95	不能检测	93
光泽度(30分 钟,60°C,24 h RT),20° [%]	53	56	66	不能检测	52

[0282]

摆测硬度(摇摆)					
1d, RT	80	85	97	67	80
7d, RT	119			110	119
30分钟110°C, 24 h RT	153			147	147
全干	3.5 h	3 h	2.75 h	4.5 h	5.0 h

[0283] 光泽度是在所述温度下干燥所述时间后在所述角度下检测的。

[0284] 摆测硬度是在所述温度(RT=室温)下干燥所述时间(d=天)后检测的。

[0285] 对比表明,本发明的聚异氰酸酯易于手工引入羟基官能组分中,但是同时得到能有效干燥的涂料。

[0286] 应用实施例 B

[0287] 在含水的双组分(2K)聚氨酯涂料体系中用做交联剂(在搅拌下以高能剪切方式引入)

[0288] 羟基官能组分 B(多元醇 B):

[0289] 将100份的约42%的羟基官能聚丙烯酸酯树脂**Macrynal®** VSM6299w/42WA(来自Cytec,平均羟值为135mg KOH/g(基于固体))的水分散液与2.09份的**Surfynol®** 104(约50%在丁基乙二醇中,来自Biesterfeld)混合,并在1800rpm下搅拌15分钟。加入来自Vianova Resins的0.38份**Additol®** XW 390,并继续在1800rpm下搅拌5分钟。加入14.48份的全软化水,并搅拌混合物。

[0290] 异氰酸酯官能组分:

[0291] 将来自上述实施例的异氰酸酯用**Butoxyl®**(乙酸3-甲氧基正丁基酯,来自

Biesterfeld) 稀释到 80% 的固含量。

[0292] 用 Dispermat 装置在 2000rpm 下乳化 5 分钟。加入羟基官能组分, 然后加入聚异氰酸酯组分。在 30 秒后, 使用木勺手工搅拌混合物约 30 秒。加入使总涂料量达到 37% 固含量所需要的量的水, 并再继续搅拌 20 秒, 然后, 使混合物静置 10 分钟以进行脱气。各组分的比例列在表 2 中。

[0293] 表 2 : 在含水的 2K PU 涂料中使用聚异氰酸酯 (约 34% 浓度)。

[0294] 各组分的比例

[0295]

来自实施例的聚异氰酸酯	2	16	17
多元醇 B [g]	70	70	70
聚异氰酸酯 [g]	32.4	27.8	29.5
水 [g]	25.3	20.7	22.6

[0296] 然后用拉膜框架 (箱式涂棒) 按照 150 μm 的湿膜厚度施用膜。

[0297] 获得的膜具有以下性能:

[0298]

来自实施例的聚异氰酸酯	实施例 2	对比例 16	对比例 17
外观	透明, 无色	透明, 无色	透明, 无色
光泽度 (30 分钟, 60°C, 24hRT), 60° [%]	95	95	95
光泽度 (30 分钟, 60°C, 24hRT), 20° [%]	80	85	83
摆测硬度 (摇摆)			
6h, RT	12	6	6
1d, RT	85	52	75
7d, RT	93	67	83
30 分钟 60°C, 24hRT	123	79	111

来自实施例的聚异氰酸酯	实施例 2	对比例 16	对比例 17
30 分钟 110°C, 24hRT	137	124	137
全干	6.5h	8h	4.5h

[0299] 对比表明本发明的聚异氰酸酯即使在较高的剪切能下也得到很好干燥的涂料。

[0300] 应用实施例 C

[0301] 在含水的双组分 (2K) 聚氨酯体系中用做交联剂 (通过高速变速搅拌器 (Dispermat) 引入)

[0302] 实验按照与应用实施例 A 相同的方式进行, 采用羟基官能组分 A (多元醇 A)。用 **Proglyde®** DMM 将 100% 形式的聚异氰酸酯组分稀释到 80%。聚异氰酸酯和水各自用高速变速搅拌器搅拌引入, 使得组分均匀地溶解, 并且微泡的形成保持在低水平。

[0303] 聚异氰酸酯在含水的 2K PU 涂料中的应用。各组分的比例:

[0304]

来自实施例的聚异氰酸酯	2	15 (对比)
多元醇 A [g]	70	70
聚异氰酸酯 [g]	4.8	4.7
水 [g]	2.4	2.4
非挥发性级分	38.5	38.5

[0305] 对应用实施例 A 进行研究。所获得的膜具有以下性能:

[0306]

来自实施例的聚异氰酸酯	2	15 (对比)
光泽度 (30 分钟, 60°C, 24hRT), 60° [%]	85	60
光泽度 (30 分钟, 60°C, 24hRT), 20° [%]	42	21
30 分钟 60°C, 24hRT	128	114
30 分钟 110°C, 24hRT	150	147
全干	3.5h	5.0h

[0307] 对比表明, 当用高速变速搅拌器搅拌引入本发明的聚异氰酸酯时, 显示出在室温全干性方面优于对比例 15, 而且在 60°C 固化 30 分钟并随后在室温进行后固化 24 小时后, 在摆测硬度和光泽度方面也优于对比例 15, 并且缩短了全干时间。