

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 251/34 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03145306.6

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319951C

[22] 申请日 2003.7.3 [21] 申请号 03145306.6

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 3 [33] DE [31] 10229781.9

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 M·布拉姆 O·维尔梅斯

J·西蒙

[56] 参考文献

DE3420923A 1985.12.5

US4115373A 1978.9.19

US5061960A 1991.11.12

US4698371A 1987.10.6

FR2301585A 1976.9.17

审查员 何湘琼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 关立新 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

制备低单体含量 TDI 三聚物的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯(TDI)的低单体含量三聚物的新方法。在由 20 至 80wt%的含至少 80wt%2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的二异氰酸成分、20 至 80wt%溶剂和 0 至 20wt%醇成分,以及含二烷氨基甲基基团的酚催化剂组成的混合物中进行催化三聚反应。在进行三聚反应的过程中,在一个或多个步骤中计量加入另外的单体 2,4-二异氰酸甲苯。

1、制备基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的含溶剂聚异氰酸酯的方法，所述聚异氰酸酯含有异氰脲酸基团和 < 0.1 重量% 单体二异氰酸，该方法包括：

a) 在 20℃ 至 120℃ 温度下，将下列混合物反应：

A) 含至少 80 重量% 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的 20 至 80 重量% 二异氰酸成分，

B) 20 至 80 重量% 溶剂，和

C) 0 至 20 重量% 醇成分，以及还有

D) 含二烷基氨基甲基基团的酚催化剂；

b) 在三聚反应进行过程中，于一个或多个步骤中计量加入另外的基于所使用的二异氰酸酯量的 0.1 至 25 重量% 的单体 2,4-二异氰酸甲苯；

c) 通过加入催化毒物终止反应。

2、根据权利要求 1 的方法，其中在三聚反应进行过程中计量加入的另外单体 2,4-二异氰酸酯的量为 10 至 20 重量%。

3、根据权利要求 1 的方法，其中在三聚反应进行过程中计量加入的另外单体 2,4-二异氰酸酯的量为 1 至 10 重量%。

4、根据权利要求 1 的方法，其中所使用的催化剂的二 C₁₋₃ 烷基氨基甲基基团和酚 OH 基团位于一个分子中。

5、根据权利要求 4 的方法，其中所使用的催化剂含 Mannich 碱，该碱由苯酚、对-异壬基苯酚或双酚 A 通过将其与二甲胺与甲醛反应获得。

6、根据权利要求 1 的方法，其中三聚反应在 50 至 80℃ 温度下进行。

7、根据权利要求 1 的方法，其中重量比为 3:2 至 9:1 的 2,4-二异氰酸甲苯和/或 2,6-二异氰酸甲苯混合物用作起始二异氰酸酯。

制备低单体含量 TDI 三聚物的方法

相关申请的交叉引用

根据 U.S.C. § 119(a)-(d), 本申请要求申请日为 2003 年 2 月 7 日的德国专利申请 10229781.9 的优先权。

技术领域

本发明涉及制备基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯 (TDI) 的低单体含量三聚物的新方法。

背景技术

制备含异氰酸基团的聚异氰酸酯的方法已经公知很长时间了, 该方法描述在大量出版物和专利中 (如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Volume 8, p.136ff., Georg Thieme verlag Stuttgart 1952; H. Wagner, H. F. Sarx, Lackkunstharze 5th Edition, page 153ff., Carl Hanser Verlag Munich 1971; DE-A 4 428 107, US-A 2,993,870; DE-A 1 201 992; DE-A 2 452 532; J. Prakt. Chem. 336, pp.185 to 200, 1994)。脂族二异氰酸酯三聚物和芳族二异氰酸酯三聚物被广泛用作涂料, 也被用作聚氨酯弹性体和聚氨酯泡沫。

从职业卫生学的角度考虑, 优选低单体含量三聚物产品级。这些产品既可以通过在三聚反应后蒸馏分离过量的单体制得, 也可以通过搅拌三聚反应至高转化率, 直至单体非常显著地经历过向更高级低聚物异氰酸酯转化而制得。当使用的二异氰酸酯带有活性不同的两个异氰酸基团时, 如在 2,4-二异氰酸甲苯情况下, 后一方法特别成功。这类含溶剂的产品可以通过这种方法制备, 单体 TDI (异构二异氰酸甲苯总和) 含量 < 0.5% (如[®]Desmodur IL, Bayer AG 市售产品, 50%乙酸丁酯, NCO 含量: 8.0%)。

由于标记 TDI 基产品的紧固作用, 人们对基本上不含单体级别的产品, 即 TDI 含量 < 0.1% 的产品, 非常感兴趣。为了达到这个目的, TDI 基涂料系的起始基材必须实质上含有 < 0.5wt% 的 TDI, 优选 < 0.1wt%。

原则上讲, 该目标可以简单地通过将三聚反应继续进行至甚至更高的转化率, 进而得到更高的分子量而达到。然而, 一方面, 低粘度昂贵, 且另一方面, 该方法使得获得的产品含有越来越少的反应性异氰酸基

团。另外，这种措施大大地影响该产品与其它涂料基材掺混的相容性。

人们也一直在试图以其它方式降低单体含量。

为了改变平衡，三聚物中非溶剂的用途描述在如 JP-A 56 059 828 中。“薄膜 TDI 三聚物”的蒸馏方法（如 DE-A 3 420 923、DE-A 19 618 230、DE-A 712 840）及使用预处理和后处理的方法，如接着的聚氨酯化反应，也是公知的（如 De-A 3 928 503、US-A 3,384,624、DE-A 2 414 413、DE-A 19 523 657、JP-A2 000 273 142）。人们讨论了用于在低温下选择性三聚反应的甚至特别柔和的方法（JP-A 63 260 915）。但是，所有上述方法都会导致非常复杂、常常是多步骤的工业过程，它们与反应时间很长有关，空间/时间屈服差，和/或不能从实验室阶段转变为工业规模。

发明内容

由此，本发明目的在于提供制备基本上不需含单体的三聚物溶液的简单方法，该方法没有另外的过程步骤或单体 TDI 的物理分离。

该目的已通过下文详述的本发明方法获得。

本发明提供了制备基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的含溶剂聚异氰酸酯的方法，该聚异氰酸酯含有以下列混合物为特征的异氰脲酸基团和 < 0.1wt% 单体二异氰酸：

A) 含至少 80wt% 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的 20 至 80wt% 二异氰酸成分，B) 20 至 80wt% 溶剂，和 C) 0 至 20wt% 醇成分，以及还有 D) 含二烷氨基甲基基团的酚催化剂，

催化三聚反应在 20℃ 至 120℃ 温度下进行，且在一个或多个步骤中计量加入另外的基于所使用的二异氰酸酯量的 0.1 至 25wt% 单体 2,4-二异氰酸甲苯，接着在适当时利用催化毒物使反应终止。

在本发明的一个方面提供了制备基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的含溶剂聚异氰酸酯的方法，所述聚异氰酸酯含有异氰脲酸基团和 < 0.1 重量% 单体二异氰酸，该方法包括：

a) 在 20℃ 至 120℃ 温度下，将下列混合物反应：

A) 含至少 80 重量% 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯的 20 至 80 重量% 二异氰酸成分，B) 20 至 80 重量% 溶剂，和 C) 0 至 20 重量% 醇成分，以及还有 D) 含二烷氨基甲基基团的酚催化剂；

b) 在三聚反应进行过程中，于一个或多个步骤中计量加入另外的基于所使用的二异氰酸酯量的 0.1 至 25 重量% 的单体 2,4-二异氰酸甲苯；

c) 通过加入催化毒物终止反应。

发明详述

如这里所使用，除非另外特别表达，所有数值范围、数量、数值和百分比，如物质的数量、反应的时间和温度、数量比例、分子量数值及下述说明书其它部分，尽管在这些数值、数量或范围没有以术语“大约”表达，但其之前均带有单词“大约”。

本发明方法明显地与降低产物残留单体含量相抵触。现有的一般性观念在于加长反应时间必须增加单体转化率，而缩短反应时间必须带来相反的结果。因此，在反应过程中测定出另外的单体时，部分单体只能是缩短的反应时间，单体含量必须相对地趋于上升。然而，实验测定表明，添加另外的 2,4-二异氰酸甲苯导致残留单体馏分显著降低至 < 0.1wt%。

本发明方法用于制备含异氰脲酸基团和 < 0.1wt% 游离二异氰酸、优选 < 0.05wt% 游离 TDI 的聚异氰酸酯溶液。

在本发明方法中，基于所使用的二异氰酸酯量，在进行的三聚反应中另外计量加入的单体 2,4-二异氰酸甲苯量优选为 10 至 20wt%，更优选 1 至 10wt%。

作为二异氰酸酯成分 A)，本发明可使用含异氰酸基团的化合物及其混合物，其中含有至少 80wt% 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯，优选至少 90wt%。更优选使用 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯，优选不与其它异氰酸酯成分掺混。

除了 2,4-和/或 2,6-二异氰酸甲苯之外，异氰酸酯成分 A) 还可包括：

含脂族、环脂族、芳脂族或芳族支化异氰酸基团的单异氰酸酯，如异硬脂基异氰酸酯、萘基异氰酸酯，

含脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族支化异氰酸基团的二异氰酸酯，如 1,4-二异氰酸丁烷、1,6-二异氰酸己烷 (HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸戊烷、1,5-二异氰酸-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸己烷、1,10-二异氰酸癸烷、1,3-和 1,4-二异氰酸环己烷、1,3-和 1,4-二(异氰酸甲基)环己烷、1-异氰酸-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲基环己烷 (二异氰酸异佛尔酮, IPDI)、4,4'-二异氰酸二环己基甲烷、1-异氰酸-1-甲基-4(3)-异氰酸甲基环己烷 (IMCI)、二(异氰酸甲基)降冰片烷、2,4-和 2,6-二异氰酸甲苯 (TDI)、2,4'-和 4,4'-二异氰酸二苯基甲烷及高级同系物、1,5-二异氰酸萘、二异氰酸二丙二醇，

三异氰酸酯和/或高级官能团异氰酸酯，如 4-异氰酸甲基-1,8-二异氰酸辛烷 (三异氰酸壬烷)、1,6,11-三异氰酸十一烷或这类异氰酸酯化合物的任何所需混合物。

除了混合物中的 TDI 作为异氰酸酯成分 A) 之外, 可使用所谓的改性异氰酸化合物, 该改性异氰酸化合物由上述二异氰酸酯和三异氰酸酯衍生而得, 可通过低聚反应 (如聚氨酯反应、缩二脲反应、脲甲酸反应或三聚反应) 制得。

特别优选使用 2,4-和 2,6-二异氰酸甲苯的混合物, 特别是 75 至 85wt% 2,4-TDI 和 25 至 15wt% 2,6-TDI 的混合物。在该混合物中, 2,4-TDI 与 2,6-TDI 的重量比优选为 3:2 至 9:1。

作为溶剂 B), 可使用聚氨酯化学中常用的稀释剂, 如甲苯、二甲苯、环己烷、氯苯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙基乙二醇乙酸酯、乙酸戊酯、乙酸己酯、甲氧基丙基乙酸酯、四氢呋喃、二噁烷、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、甲乙酮、石油溶剂, 含高级取代基的芳烃, 如以 Solvent Naphtha[®]、Solvesso[®]、Shellsol[®]、Isopar[®]、Nappar[®] 和 Diasol[®] 销售的那些溶剂, 重苯, 四氢萘, 十氢萘和含多于 6 个碳原子的烷烃, 常规增塑剂, 如邻苯二甲酸酯、磺酸酯和磷酸酯, 也包括这些溶剂的混合物。这里所述的溶剂浓度为 20 至 80wt%, 优选 40 至 60wt%。

进一步适用的溶剂 B) 可以是基于脂族二异氰酸酯的聚异氰酸酯, 如 DE-A 4 428 107 和 DE-A 506 004 中描述。通过这种方式, 可以获得不含易蒸发溶剂的稀的低单体含量 TDI 三聚物。

用于引发并加速三聚反应的适宜催化剂 D) 包括能够即使在相对高温下也导致 TDI 选择性掺入的特殊体系。这种类型的催化剂体系带有与芳烃 (烷基: 被氧或硫间隔的含高达 18 个碳原子的 C₁-C₃ 烷基链或亚烷基链) 相连的酚 OH 基团和 N,N-二烷氨基甲基基团。

这些基团可分布于两个或多个分子中, 位于一个或多个芳烃上。作为催化剂体系, 优选使用在一个分子中同时含有羟基和二烷氨基甲基基团的化合物。

特别优选使用 C₁-C₃ 二烷氨基甲基基团位于芳族羟基邻位的催化剂体系。

可提及的实例包括下列 Mannich 碱, 所述 Mannich 碱基于如苯酚、对-异壬基苯酚或双酚 A 获得, 如根据 DE-A 2 452 531 或 Synth. Commun. (1986), 16,1401-9, 将所述化合物与二甲胺水溶液与甲醛反应。

本发明三聚反应在 20 至 120℃ 下进行, 优选 50 至 80℃。

本发明的判据是单一的, 适当时, 在三聚反应过程中向反应相中另

加 2,4-二异氰酸甲苯, 导致产物中残留 TDI 含量显著下降。2,4-二异氰酸甲苯可以是纯的, 也可以是与本发明其它二异氰酸成分 A) 的混合物, 还可以是本发明溶剂 B) 的溶液。

通常加入二异氰酸酯, 获得小于 5wt% 的 TDI 残留单体含量, 优选小于 2wt%, 特别优选小于 1wt%; 基于所使用的二异氰酸成分总量, 优选加入小于 10wt%, 特别优选小于 5wt%。残留单体含量可通过气相色谱测定。在实验方面, 也可通过连接残留单体含量与 NCO 含量之间的关系曲线而测得。

催化剂 D) 可以以纯物质或溶液形式使用, 适当地以两小部分或多小部分或连续使用。为了制备, 活性催化剂 D) 的全部用量为 0.003 至 2.0wt%, 优选 0.01 至 0.5wt%。反应时间通常在 1 至 100 小时之间, 优选 10 至 25 小时。温度优选 50 至 80℃。

三聚反应优选地在最后通过添加催化毒物而停止, 所述催化毒物如质子酸、酰氯或甲基化化合物, 如甲苯磺酸甲酯。

在本发明 TDI 的三聚反应过程中, 人们惊奇地观察到, 当另外加入单体二异氰酸酯时, 优选 2,4-二异氰酸甲苯, 聚异氰酸酯的最终 TDI 含量不但不上升, 反而下降。十分惊奇地, 利用该方法可制备基本上不含单体 TDI 的三聚物溶液。

再者, 在三聚反应结束之后, 反应产物可以利用低分子量物质和/或含羟基的聚合化合物改性。

由本发明方法制得的聚异氰酸酯是有用的涂料, 可在大气湿度影响下固化。它们可应用于生产粘合促进剂、粘合剂、油墨、密封胶和聚氨酯模塑剂。

特别优选将它们用作含有本身公知的异氰酸酯活性化合物的 2-元成分体系的交联剂。这些包括如, 羟基官能聚醚、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丁二烯及上述羟基官能聚合物的杂混复合形式。

低分子量物质二醇和多醇、二聚体脂肪醇和氨基官能化合物也可用于 2K (二组分) 体系中。

利用嵌段异氰酸酯活性化合物, 也可制成单组分体系; 类似地, 由本发明方法制得的产物也可以嵌段形式用于涂料中。在此情况下, 干燥可发生在高达大约 200℃ 的相对高温下。

除了本发明方法产品之外, 其它助剂和添加剂也可用于涂料中, 如

常规增湿剂、匀涂剂、抗结皮剂、消泡剂、溶剂、消光剂（如硅石、硅酸铝和高沸点石蜡）、粘度调节剂、颜料、染料、UV 吸收剂及热稳定剂和抗氧化降解稳定剂。

所得涂料可用于涂覆任何所需基质，如木材、塑料、皮革、纸张、纺织品、玻璃、陶瓷、石膏、砖石建筑、金属或混凝土。

它们可通过常规方法应用，如喷、刷、淹、注、蘸和滚。涂料可以以透明涂料形式使用，也可以以颜料漆形式使用。

由本发明产品生产的涂料可在 20℃ 下固化成高质量涂层，固化时间为数分钟至数小时。另外，固化可在较低温度（低至-5℃）下进行，或在较高温度（高达 200℃）下加速完成。

实施例

所有以“份数”和“%”给出的数字均指重量。正如本领域工人所知，NCO 含量通过滴定测定。

比较实施例 1

在搅拌设备中，将 500g 乙酸丁酯和 500g Desmodur[®] T80（80% 2,4-二异氰酸甲苯和 20% 2,6-二异氰酸甲苯的混合物）在 50℃ 下与 4.4g 催化剂溶液（基于双酚 A/二甲胺，浓度为 35% Mannich 碱二甲苯溶液的稀释液（40% 乙酸丁酯））连续混合并搅拌。搅拌反应，直至 NCO 含量降至 8.0%。为终止三聚反应，将所得产物与 1.5 倍重量（基于加入的催化剂量）甲苯磺酸甲酯混合，在 80℃ 下加热 1 小时。通过加入溶剂，将固体含量调节至 50%。产物具有如下特征：

NCO 含量：8.0%

固体含量：50%

23℃ 下的粘度：1100 mPas

游离 TDI 含量：0.30%（通过 GC 测定）

比较实施例 2

在搅拌设备中，将 500g 乙酸丁酯和 500g Desmodur[®] T80（80% 2,4-二异氰酸甲苯和 20% 2,6-二异氰酸甲苯的混合物）在 50℃ 下与 4.5g 催化剂溶液（基于双酚 A/二甲胺，浓度为 80% Mannich 碱乙酸丁酯的稀释液）连续混合并搅拌。搅拌反应，直至 NCO 含量降至 8.0%。为终止三聚反应，将所得产物与 1.5 倍重量（基于加入的催化剂量）甲苯磺酸甲

酯混合，在 80℃ 下加热 1 小时。通过加入溶剂，将固体含量调节至 50%。

产物具有如下特征：

NCO 含量：8.0%

固体含量：50%

23℃ 下的粘度：1400 mPas

游离 TDI 含量：0.53%（通过 GC 测定）

实施例 1（本发明方法）

在搅拌设备中，将 500g 乙酸丁酯和 500g Desmodur[®] T80（80% 2,4-二异氰酸甲苯和 20% 2,6-二异氰酸甲苯的混合物）在 50℃ 下与 5.9g 催化剂溶液（基于双酚 A/二甲胺，浓度为 35% Mannich 碱二甲苯溶液的稀释液（40% 乙酸丁酯））连续混合并搅拌。在 NCO 含量为 10.45% 和 8.7% 时，依次加入 40g 和 20g 2,4-二异氰酸甲苯。进一步催化反应并搅拌，直至 NCO 含量降至 8.0%。为终止三聚反应，将所得产物与 1.5 倍重量（基于加入的催化剂量）甲苯磺酸甲酯混合，在 80℃ 下加热 1 小时。通过加入溶剂，将固体含量调节至 50%。产物具有如下特征：

NCO 含量：8.0%

固体含量：50%

23℃ 下的粘度：1300 mPas

游离 TDI 含量：< 0.05%（通过 GC 测定）

实施例 2（本发明方法）

在搅拌设备中，将 500g 乙酸丁酯和 500g Desmodur[®] T80（80% 2,4-二异氰酸甲苯和 20% 2,6-二异氰酸甲苯的混合物）在 50℃ 下与 6.17g 催化剂溶液（基于双酚 A/二甲胺，浓度为 35% Mannich 碱二甲苯溶液的稀释液（40% 乙酸丁酯））连续混合并搅拌。在 NCO 含量为 9.05% 时，加入 30g 2,4-二异氰酸甲苯。进一步催化反应并搅拌，直至 NCO 含量降至 8.0%。为终止三聚反应，将所得产物与 1.5 倍重量（基于加入的催化剂量）甲苯磺酸甲酯混合，在 80℃ 下加热 1 小时。通过加入溶剂，将固体含量调节至 50%。产物具有如下特征：

NCO 含量：8.0%

固体含量：50%

23℃ 下的粘度：1500 mPas

游离 TDI 含量：< 0.09%（通过 GC 测定）

为了说明目的，尽管上文详细描述了本发明，但应当理解为这些详述仅仅是为了说明目的，本领域技术人员可以在不背离权利要求限制的本发明范围的精神前提下进行改变。