(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101061067 B
(45)授权公告日 2011.08.10

(21)申请号 200480020126.X
(22)申请日 2004.07.14
(30)优先权数据
60/487,177 2003.07.14 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.01.13
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2004/022759 2004.07.14
(87)PCT申请的公布数据
WO2005/089085 EN 2005.09.29
(73)专利权人 罗迪亚公司
地址 美国纽约
(72)发明人 理查德·罗森 让-迈尔·伯纳德 沃世明 科琳娜·瓦龙
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 丁业平 张天舒
(51)Int.Cl.
C07C 249/00(2006.01)
C07C 251/00(2006.01)
C07C 257/00(2006.01)
C07C 263/00(2006.01)
C07C 265/00(2006.01)
C07C 291/00(2006.01)
C08C 19/02(2006.01)
C08J 3/00(2006.01)
C08K 5/51(2006.01)
C08L 75/00(2006.01)
C09K 15/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4576855 A,1986.03.18,说明书第1栏65行-第7栏第47行,权利要求书.
US 4740424 A,1988.04.26,说明书第2栏第24行-第4栏第35行,实施例13,权利要求书.
US 4677154 A,1987.06.30,说明书第1栏第45行一第第5栏第20行.
US 5102918 A,1992.04.07,说明书第3栏第11行一第5栏第47行,实施例1,权利要求书.

审查员 陈辉

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54)发明名称

异氰酸酯的改善的颜色稳定性

(57)摘要

本发明提供一种用作双组分聚氨酯涂料组合物中的组分的固化剂组合物,该固化剂组合物具有改善的颜色稳定性,其包含聚异氰酸酯、用于促进该聚异氰酸酯与活性氢化合物反应的催化剂和一种或多种抗氧化剂,所述抗氧化剂选自:第一种抗氧化剂,其包含位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种;第二种抗氧化剂,其包含一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂。

CN 101061067 B

1. 一种用作双组分聚氨酯涂料组合物中的组分的固化剂组合物，该固化剂组合物包含：

聚异氰酸酯，

用于促进所述聚异氰酸酯和活性氢化合物反应的催化剂，以及第一种抗氧化剂，其为位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种；以及

第二种抗氧化剂，其为一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂，

其中第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂所具有的可使颜色稳定的有效量之和占它们所混入的聚异氰酸酯组合物总重量的 0.01 重量％到 3.0 重量％，并且，

所述位阻酚选自：2,4- 二甲基 -6- 丁基苯酚、4,4'- 亚甲基 - 双 (2,6- 二叔丁基苯酚)、2,6- 二叔丁基 -N-N'- 二甲氨基对甲酚、丁基羟基茴香醚、2,6- 二叔丁基苯酚、2,4,6- 三叔丁基苯酚、2- 叔丁基苯酚、2,6- 二异丙基苯酚、2- 甲基 -6- 叔丁基苯酚、2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚、4-(N,N- 二甲氨基甲基)-2,8- 二叔丁基苯酚和 4- 乙基 -2,6- 二叔丁基苯酚。

2. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述聚异氰酸酯包含一种或多种通式 O ＝ C ＝ N-Y-(N ＝ C ＝ O)$_n$ 所示的化合物，

其中：

Y 为芳香族、脂肪族或脂环族的多价基团，并且

n 为 1 或更大的数。

3. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述聚异氰酸酯包含一种或多种脂肪族聚异氰酸酯低聚物，所述低聚物衍生自：异佛尔酮二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、1,4- 丁二异氰酸酯、1,6- 已二异氰酸酯、1,10- 癸二异氰酸酯或降冰片烯二异氰酸酯。

4. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述催化剂包含叔胺、脒、有机金属化合物或它们的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述催化剂包含二羧酸二烷基锡，所述二羧酸二烷基锡中的所述烷基基团各自独立地选自每个基团中含有 1 到 12 个碳原子的烷基基团，并且所述二羧酸二烷基锡中的所述羧酸基团各自独立地选自每个基团中含有 2 到 32 个碳原子的羧酸基团。

6. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述有机亚磷酸酯包含一种或多种式 (RO)$_3$P 所示的化合物，其中每个 R 独立地为烷基或芳基。

7. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述有机亚磷酸酯包含一种或多种有机亚磷酸酯，所述的一种或多种有机亚磷酸酯选自：亚磷酸三丁酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三 (壬基苯酯) 和亚磷酸三 (2,4- 二叔丁基苯酯)。

8. 如权利要求 1 所述的固化剂组合物，其中，所述固化剂还包含有机溶剂。

9. 一种稳定的聚异氰酸酯组合物，其包含：

聚异氰酸酯化合物；

有机锡催化剂，该有机锡催化剂用于所述聚异氰酸酯与活性氢化合物的反应；

稳定剂，该稳定剂的含量为 0.1 重量％到 2 重量％，该稳定剂包含亚磷酸三烷基酯，所述亚磷酸三烷基酯中的各烷基基团具有 4 个碳原子；以及

非质子溶剂，

其中所述组合物还含有与所述的亚磷酸三烷基酯的含量相同的叔丁基羟基甲苯。

10. 如权利要求 9 所述的组合物，其中，所述聚异氰酸酯化合物是聚异氰酸酯低聚物。

11. 如权利要求 9 所述的组合物，其中，所述聚异氰酸酯化合物是 1,6- 己二异氰酸酯。

12. 如权利要求 9 所述的组合物，其中，所述有机锡催化剂是二月桂酸二丁基锡。

13. 如权利要求 9 所述的组合物，其中，所述催化剂包含二羧酸二烷基锡，其中，所述二羧酸二烷基锡中的所述烷基基团各自独立地选自每个基团中含有 1 到 12 个碳原子的烷基基团，并且所述二羧酸二烷基锡中的所述羧酸基团各自独立地选自每个基团中含有 2 到 32 个碳原子的羧酸基团。

14. 一种制备颜色稳定的固化剂组合物的方法，所述固化剂组合物用作聚氨酯涂料组合物中的组分，所述方法包括使聚异氰酸酯、可促进该聚异氰酸酯与活性氢化合物反应的催化剂以及第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂组合在一起，所述第一种抗氧化剂为位阻酚抗氧化剂或芳基仲胺抗氧化剂或它们的混合物，所述第二种抗氧化剂为一种或多种有机亚磷酸酯，其中第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂所具有的可使颜色稳定的有效量之和占它们所混入的聚异氰酸酯组合物总重量的 0.01 重量％到 3.0 重量％，并且所述位阻酚选自 :2,4- 二甲基 -6- 丁基苯酚、4,4’- 亚甲基 - 双 (2,6- 二叔丁基苯酚)、2,6- 二叔丁基 -N-N’- 二甲氨基对甲酚、丁基羟基茴香醚、2,6- 二叔丁基苯酚、2,4,6- 三叔丁基苯酚、2- 叔丁基苯酚、2,6- 二异丙基苯酚、2- 甲基 -6- 叔丁基苯酚、2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚、4-(N,N- 二甲氨基甲基)-2,8- 二叔丁基苯酚和 4- 乙基 -2,6- 二叔丁基苯酚。

15. 一种用于稳定固化剂组合物的颜色的方法，所述固化剂组合物用作聚氨酯涂料组合物中的组分，所述的固化剂组合物包含聚异氰酸酯和可促进该聚异氰酸酯与活性氢化合物反应的催化剂，该方法包括将下列的抗氧化剂加入到所述固化剂组合物中，所加入的该抗氧化剂的量能够起到稳定颜色的作用，所述抗氧化剂为 :

第一种抗氧化剂，其为位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种 ;以及

第二种抗氧化剂，其为一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂，

其中第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂所具有的可使颜色稳定的有效量之和占它们所混入的聚异氰酸酯组合物总重量的 0.01 重量％到 3.0 重量％，并且

所述位阻酚选自 :2,4- 二甲基 -6- 丁基苯酚、4,4’- 亚甲基 - 双 (2,6- 二叔丁基苯酚)、2,6- 二叔丁基 -N-N’- 二甲氨基对甲酚、丁基羟基茴香醚、2,6- 二叔丁基苯酚、2,4,6- 三叔丁基苯酚、2- 叔丁基苯酚、2,6- 二异丙基苯酚、2- 甲基 -6- 叔丁基苯酚、2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚、4-(N,N- 二甲氨基甲基)-2,8- 二叔丁基苯酚和 4- 乙基 -2,6- 二叔丁基苯酚。

异氰酸酯的改善的颜色稳定性

技术领域

[0001] 本发明涉及可使颜色稳定的组合物，更具体地说，涉及这样的可使颜色稳定的组合物，其用于稳定异氰酸酯（尤其聚异氰酸酯低聚物和预聚物）的颜色，所述异氰酸酯用来制备聚氨酯涂料、薄膜等。聚异氰酸酯也可以用来形成粘结剂、密封剂和弹性体。

背景技术

[0002] 双组分热固性聚氨酯广泛地用于保护涂层或薄膜的很多应用中，例如自动化机器、设备的涂层和其它需要保护涂层的表面。这些室温下可固化的聚氨酯由聚异氰酸酯和一种含有活性氢化合物（例如多羟基化合物或者胺）的组分制成。

[0003] 双组分聚氨酯涂料体系包含聚异氰酸酯组分，该聚异氰酸酯组分与包括例如丙烯酸酯多元醇或聚酯多元醇的多羟基化合物反应，以形成有用的薄膜。该体系还包含有机溶剂和各种辅助剂组分，例如表面活性剂、颜料、分散剂、稀释剂和填料等。这种类型的涂层是现有最为精细的涂层之一，其不需要施加热或其它外部能源便可制得。因此，其对于诸如大型机器、飞机、船舶和汽车之类的不可热固化的物体，是非常有用的。

[0004] 在一些实例中，双组分聚氨酯组合物在高温条件下固化。人们已经认识到这种体系在高温的条件下往往会脱色，并且现有技术已经开发出稳定这种聚氨酯体系的颜色的方法，这些方法的途径要么是提纯聚异氰酸酯要么是稳定聚异氰酸酯。例如，美国专利 4,297,472 教导了在制剂中掺入少量的邻二醇来提高聚氨酯的颜色稳定性，美国专利 4,065,362 教导了提纯有机异氰酸酯的方法。美国专利 3,715,381 教导了在制剂中掺入 2,4-二（叔丁基）对甲酚 (BHT)，美国专利 2,957,903 教导了在聚异氰酸酯中掺入一定量的亚磷酸三芳酯。美国专利 4,677,154 涉及到消除聚氨酯（尤其热塑性聚氨酯）的脱色现象，这通过将稳定剂组合物以占异 氰酸酯组分的 0.01 重量％到 1 重量％的量加入到反应混合物中来实现，该稳定剂组合物的特征是具有 BHT 和选自特定化合物组的化合物，该化合物组包括亚磷酸三（壬基苯酯）、硫代二丙酸双十八烷酯、亚磷酸三异癸酯、三硫代亚磷酸三月桂酯及其混合物。

[0005] 其它双组分聚氨酯体系在有可促进聚异氰酸酯和多羟基化合物反应的催化剂存在时，可在相对温和的温度条件下固化。在这种低温固化双组分聚氨酯涂料体系的一个实例中，在该体系的聚异氰酸酯组分中包含催化剂以形成“固化剂”组分，这种组分随后与多羟基化合物组分组合以形成可固化的涂料组合物。然而，人们发现在这种体系的聚异氰酸酯组分中包含催化剂会显著地提高聚异氰酸酯及其相关涂料的不利脱色的可能性，尽管有已知的颜色稳定方法存在，但是发现仍需要得到这样一种稳定剂，该稳定剂在有可促进异氰酸酯和活性氢化合物反应的催化剂存在的条件下，能有效地稳定异氰酸酯溶液的颜色。

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明已经发现，可通过将具有可使颜色稳定的有效量的稳定剂与异氰酸酯混合来稳定异氰酸酯的颜色，该稳定剂包含亚磷酸三烷基酯组分，所述的亚磷酸三烷基酯组分中的每个烷基基团含有少于约 10 个碳原子。通常，该稳定剂是一个体系，该体系还包

含酚类抗氧化剂组分（例如选自 2,6- 二叔丁基羟基甲苯和 2- 叔丁基羟基甲苯的叔丁基羟基甲苯）。

[0008] 第一方面，本发明涉及到一种用作双组分聚氨酯涂料组合物中的组分的固化剂组合物，该固化剂组合物包含：

[0009] 聚异氰酸酯，

[0010] 用于促进所述聚异氰酸酯和活性氢化合物反应的催化剂，以及一种或多种抗氧化剂，所述抗氧化剂选自：

[0011] 第一种抗氧化剂，其包含位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种；以及

[0012] 第二种抗氧化剂，其包含一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂。第二方面，本发明涉及到一种适用于制备聚氨酯的聚异氰酸酯制 剂，其中具有可使颜色稳定的有效量的稳定剂体系亚磷酸三烷基酯组分占聚异氰酸酯制剂总重量的约 0.1 重量％到约 2.0 重量％，所述的亚磷酸三烷基酯中的每个烷基基团含有少于约 10 个碳原子。

[0013] 第三方面，本发明提供一种在用于制备聚氨酯的制剂中使用的颜色稳定的异氰酸酯组合物，该颜色稳定的异氰酸酯组合物包含：

[0014] (a) 酚类抗氧化剂，例如选自 2,6- 二叔丁基羟基甲苯和 2- 叔丁基羟基甲苯的叔丁基羟基甲苯；

[0015] (b) 亚磷酸三烷基酯组分，所述的亚磷酸三烷基酯组分中的每个烷基含有少于约 10 个碳原子；以及

[0016] (c) 至少一种异氰酸酯。

[0017] 第四方面，本发明涉及到一种用来制备颜色稳定的固化剂组合物的方法，所述固化剂组合物用作聚氨酯涂料组合物中的组分，该方法包括使聚异氰酸酯、可促进所述聚异氰酸酯与活性氢化合物反应的催化剂以及一种或多种抗氧化剂组合在一起，所述抗氧化剂选自：

[0018] 第一种抗氧化剂，其包含位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种；

[0019] 第二种抗氧化剂，其包含一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂。

[0020] 第五方面，本发明涉及到一种用于稳定固化剂组合物的颜色的方法，所述固化剂用作聚氨酯涂料组合物中的组分，所述的固化剂组合物包含聚异氰酸酯、可促进所述聚异氰酸酯与活性氢化合物的反应的催化剂，该方法包括将一定量的抗氧化剂加入到所述固化剂组合物中，所加入的该抗氧化剂的量能够起到稳定颜色的作用，所述抗氧化剂选自：第一种抗氧化剂，其包含位阻酚抗氧化剂与芳基仲胺抗氧化剂中的一种或多种；第二种抗氧化剂，其包含一种或多种有机亚磷酸酯抗氧化剂。

[0021] 通过本发明，异氰酸酯的贮存期限得到提高。

[0022] 发明详述

[0023] 合适的位阻酚抗氧化剂包括那些作为抗氧化剂市售的位阻酚，例如可为得自位于英国南安普敦市的 Laporte Performance Chemicals 公司的商品名为 IONOL 或 IONOX 的产品，例如 2,4- 二甲基 -6- 丁基苯酚、4,4'- 亚甲基 - 双 (2,6- 二叔丁基苯酚)、2,6- 二叔丁基 -N-N' - 二甲氨基对甲酚、丁基羟基茴香醚、2,6- 二叔丁基苯酚、2,4,6- 三叔丁基苯酚、2- 叔丁基苯酚、2,6- 二异丙基苯酚、2- 甲基 -6- 叔丁基苯酚、2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚、

4-(N,N- 二甲氨基甲基)-2,8- 二叔丁基苯酚、4- 乙基 -2,6- 二叔丁基苯酚。

[0024] 合适的芳基仲胺包括那些已知用作抗氧化剂的仲胺，例如二苯胺、烷基二苯胺、苯基萘胺和烷基苯基萘胺。

[0025] 在一个实施方案中，第一种抗氧化剂包含 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚，其也称为丁基羟基甲苯或“BHT”。合适的有机亚磷酸酯抗氧化剂包括那些已知用作抗氧化剂的有机亚磷酸酯。在一个实施方案中，有机亚磷酸酯包含一种或多种下式所示的化合物：

[0026] $(RO)_3P$，

[0027] 该式中每个 R 独立地代表烷基或芳基。

[0028] 本文所用的术语“烷基”指的是饱和脂肪族基团，包括直链烷基基团、支链烷基基团和环烷基基团，其中，这样的直链烷基和支链烷基各自可任选地被环烷基取代，这样的环烷基基团可任选地被直链烷基和支链烷基取代，并且这样的直链烷基、支链烷基和环烷基基团各自可任选地被芳基取代，并且这样的烷基基团包括（例如）甲基、乙基、异丙基、叔丁基、异癸基、硬脂基、二十碳烷基、环己基、苯甲基。

[0029] 这本文所用的术语“芳基”指的是包含一个或多个六元不饱和烃环的化合物，其中，不饱和在形式上可由三个共轭双键表示，在这些环的一个或多个碳原子上可任选地被独立选择的芳基所取代，所述芳基包括（例如）苯基、萘基、甲基苯基、二甲氧基苯基、5- 异丙基 -2- 甲基苯基、甲基苯基、叔丁基苯基、壬基苯基。

[0030] 在一个实施方案中，每个 R 独立地是 (C_1-C_{30}) 烷基或是 (C_1-C_{30}) 芳基。在指有机基团时，本文所用的符号“(C_n-C_m)”(n 和 m 都为正整数）表示每个基团中含有 n 到 m 个碳原子的基团。

[0031] 在一个实施方案中，每个 R 独立地是 (C_5-C_{30}) 烷基，更通常是 $(C_{10}-C_{30})$ 烷基或 (C_1-C_{30}) 烷基。

[0032] 在一个实施方案中，每个 R 独立地是 (C_1-C_9) 烷基，更通常是 (C_1-C_4) 烷基。

[0033] 合适的有机亚磷酸酯包括（例如）亚磷酸三丁酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三（壬基苯酯）、亚磷酸三 (2,4- 二叔丁基苯酯)。

[0034] 在一个实施方案中，有机亚磷酸酯抗氧化剂包含亚磷酸三烷基酯，优选的是其中所述的亚磷酸三烷基酯组分中的每个烷基基团中含有少于约 9 个碳原子，更优选的是烷基基团中含有从大约 3 个碳原子（例如三正丙基或三异丙基）到大约 5 个碳原子（例如三正戊基、三仲戊基或三新戊基），最优选的是其中丁基选自正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基的亚磷酸三丁酯。在给定的分子中，三个烷基中的每一个烷基基团可以相同也可以不同，只要每个烷基基团所含的碳原子少于 10 个，更优选地少于 9 个，甚至更优选地少于 8 个（即大约 1 个到大约 7 个）。每个烷基基团可以是直链的或支链的。

[0035] 第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂的含量能有效地稳定固化剂组合物的颜色，在大约 25℃下保持颜色稳定的时间通常大于或等于约一个月，更通常大于或等于一年。第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂的所具有的可使颜色稳定的有效量之和通常占它们所混入的聚异氰酸酯组合物总重量的大约 0.01 重量％到大约 3.0 重量％，优选为大约 0.1 重量％到大约 2.0 重量％，最优选为大约 0.2 重量％到大约 1.0 重量％。

[0036] 在本发明的颜色稳定的组合物和方法中使用的第一种抗氧化剂和第二种抗氧化剂（当二者都使用时）的重量比通常以重量计大约为（但可大幅地变化）例如约 10:1 到

约 1:10，更通常为约 2:1 到约 1:2，甚至更通常为约 1.5:1 到约 1:1.5，最通常的为约 1:1。

[0037] 可以在用来生产聚氨酯的任何适合的聚异氰酸酯中使用本发明的可使颜色稳定的组分。这种聚异氰酸酯可以是单体型聚异氰酸酯或聚异氰酸酯低聚物或含有一些 NCO 侧基的预聚物。多官能的异氰酸酯的通式为：

[0038] $O=C=N-Y-(N=C=O)_n$，

[0039] 其中 Y 为芳香族、脂肪族或脂环族的多价基团，n 为 1 或更大的数。合适的异氰酸酯的例子为：异佛尔酮二异氰酸酯，1,3- 和 1,4- 环己烷二异氰酸酯，1,2- 亚乙基二异氰酸酯，1,4- 丁二异氰酸酯，1,6- 己二异氰酸酯， 2,2,4- 和 2,4,4- 三甲基 -1,6- 己二异氰酸酯，1,12- 十二烷二异氰酸酯，α，α’- 二异氰酸基丙醚（α，α’-diisocyanatodipropyl ether），1,3- 环丁烷二异氰酸酯，2,2- 和 2,6- 二异氰酸基 -1- 甲基环己烷，2,5- 和 3,5- 双（异氰酸基甲基）-8- 甲基 -1,4- 亚甲基 - 十氢化萘，1,5-、2,5-、1,6- 和 2,6- 双（异氰酸基甲基）-4,7- 亚甲基六氢茚满，1,5-、2,5- 和 2,6- 双（异氰酸基）-4,7- 甲基六氢茚满，2,4’- 和 4,4’ 二环己基二异氰酸酯，2,4- 和 2,6- 六氢甲苯二异氰酸酯，全氢 -2,4’- 和 4,4’- 二苯甲烷二异氰酸酯，α，α’- 二异氰酸基 -1,4- 二乙苯，1,3- 和 1,4- 亚苯基二异氰酸酯，4,4’- 二异氰酸基联苯，4,4’- 二异氰酸基 -3,3’- 二氯联苯，4,4’- 二异氰酸基 -3,3’- 二甲氧基联苯，4,4’- 二异氰酸基 -3,3’- 二甲基联苯，4,4’- 二异氰酸基 -3,3’- 二苯基联苯，2,4’- 和 4,4’- 二异氰酸基二苯甲烷，亚萘基 1,5- 二异氰酸酯，2,4- 和 2,6- 甲苯基二异氰酸酯，N,N’-(4,4’- 二甲基 -3,3’- 二异氰酸基联苯基）异氰酸酯二聚体，间苯二甲基二异氰酸酯，二环己基甲烷二异氰酸酯，四甲基苯二甲基二异氰酸酯，2,4,4’- 三异氰酸基苯醚，4,4’,4”- 三异氰酸基三苯甲烷等及其混合物。

[0040] 适合的聚异氰酸酯低聚物是每分子中包含两个或多个具有异氰酸酯官能度的单体重复单元的化合物，包括聚异氰酸酯二聚物、聚异氰酸酯三聚物、两个或多个聚异氰酸酯二聚物的缩合产物（例如双二聚物）、两个或多个聚异氰酸酯三聚物的缩合产物（例如双三聚物）以及二聚物和三聚物的各种缩合产物，并且聚异氰酸酯低聚物通常通过异氰酸酯单体缩合而获得。合适的聚异氰酸酯低聚物的例子包括：2,4,6- 三氧 - 六氢 -1,3,5- 三嗪、6- 亚氨基 -5- 氧杂 -1,3- 二嗪 -2,4- 二酮、6- 亚氨基 -1,3,5- 三嗪 -2,4- 二酮、5- 氧杂 -1,3- 二嗪 -2,4,6- 三酮、尿丁啶 -2,4- 二酮 (uretidine-2,4-dione)、4- 亚氨基 -2- 氧 -1,3- 二氮杂环丁烷和聚氨酯或氨基甲酸酯、脲基甲酸酯 (allophonate)、尿素、缩二脲和碳二亚胺。作为这种聚异氰酸酯低聚物的其它的例子，可能会提及到 1,6- 己二异氰酸酯三聚物 (HDI- 三聚物)，例如得自罗迪亚公司的产品 Tolonate HDT。其它合适的聚异氰酸酯低聚物的例子是脂肪族聚异氰酸酯低聚物（例如衍生自异佛尔酮二异氰酸酯的低聚物）、由高粘度或低粘度的 1,6- 己二异氰酸酯衍生物组成的 1,6- 己二异异氰酸酯三聚物、降冰片烯二异氰酸 酯缩二脲和三聚物。在本发明的组合物中，异氰酸酯通常是未封端的，也就是说，异氰酸酯具有自由的异氰酸酯官能度。

[0041] 在一个实施方案中，聚异氰酸酯平均每分子中所含有的异氰酸基团数通常为大于 1 到约 20 个，更通常为约 2 到约 20 个，甚至更通常为约 2.5 到约 10 个。

[0042] 本发明的颜色稳定剂组分对聚异氰酸酯低聚物的基本上无水的溶液的颜色的稳定特别有效，例如，所述溶液可以是固体占大约 35 重量％到大约 90 重量％的这样的聚异氰酸酯低聚物的溶剂溶液。

[0043] 可将本发明的可使颜色稳定的化合物加到纯的聚异氰酸酯中，或者加到与该颜色稳定剂化合物和该聚异氰酸酯低聚物相容的任何合适的有机溶剂中，所述有机溶剂可以是例如非质子溶剂，例如氧化烃（例如酮、酯、醚、乙二醇酯和乙二醇醚酯）、卤化烃、脂肪烃和/或芳香烃及其混合物。典型的氧化溶剂是乙酸丁酯，典型的烷芳基烃是二甲苯的同分异构体的混合物。通常，该溶剂是较多量的氧化烃与较少量的脂肪烃和/或芳香烃的混合物，例如二者的重量比为大约4:1到大约1.5:1。在异氰酸酯组合物中，溶剂的含量通常占该组合物的大约65重量%到大约10重量%，更通常为大约50重量%到大约20重量%。

[0044] 已经发现，即使异氰酸酯组合物还包含用于异氰酸酯和活性氢化合物反应的催化剂，所述可使颜色稳定的组合物也是有效的。

[0045] 这种催化剂的例子是叔胺或脒和有机金属化合物及其混合物。合适的胺不仅可以是无环化合物而且尤其可以是环状化合物，例如三亚乙基二胺、四甲基丁二胺、1,4-二氮杂二环辛烷(DABCO)、1,8-二氮杂二环-(5,4,0)-十一碳烯、N,N-二甲基环己胺和N,N-二甲基乙醇胺及其混合物。

[0046] 合适的有机金属化合物包括有机锡、有机锌、有机铋、有机锆化合物及其混合物。

[0047] 特别优选使用的催化剂是有机锡化合物。有机锡化合物是包含锡和有机组分的化合物，更具体地是含有一个或多个Sn-C键的化合物。广义上的有机化合物还包括（例如）盐，比如辛酸亚锡和硬脂酸亚锡。狭义上的锡化合物包括特别是对应于如下通式的四价锡化合物：$R^1_{n+1}SnX_{3-n}$，其中n为0到2的数，R^1是烷基、芳基、烷芳基和/或芳 烷基，最后X是氧、硫或氮化合物。R^1或X基团中的一个甚至可以与另一个相互连接，在这种情况下这些基团与锡一起形成环。这种化合物在欧洲专利491268、欧洲专利490277和欧洲专利423643中有所描述。R^1最好包含至少4个碳原子，更具体地包含至少8个碳原子。上限一般为12个碳原子。在优选的实施方案中，n＝0或1，并且每个n可以独立地为1或0。X优选地是氧化物，即有机锡的氧化物、氢氧化物、醇化物、β-二羰基化合物、羧酸酯或无机酸酯。然而，X也可以是硫化合物，即有机锡的硫化物、硫醇盐或硫羰酸酯。在Sn-S化合物中，特别感兴趣的是巯基乙酸酯，例如包含如下基团的化合物：

[0048] $-S-CH_2-CH_2-CO-O-(CH_2)_{10}-CH_3$

[0049] 或$-S-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$。

[0050] 诸如这些化合物之类的化合物满足另一个标准，即：有机锡化合物的分子量优选地在400以上，更具体地在250以上，更优选地在600以上。

[0051] 首选的化合物种类是羧酸二烷基锡(IV)($X＝O-CO-R^1$)，羧酸中所包含的碳原子为2个，优选地至少为10个，更优选地为14到32个。在一个实施方案中，催化剂包含二羧酸二烷基锡，其中二羧酸二烷基锡中的各烷基独立地选自每个基团中含有1到12个碳原子的烷基基团，二羧酸二烷基锡中的各羧酸基团独立地选自每个基团中含有2到32个碳原子的羧酸基团。也可以使用二羧酸。酸为下面具体介绍的化合物：己二酸、马来酸、富马酸、丙二酸、丁二酸、庚二酸、对苯二酸、苯乙酸、苯甲酸、乙酸、丙酸，并且特别是2-乙基己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸和硬脂酸。具体的羧酸二烷基锡包括：二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、马来酸二丁基锡、双(2-乙基己酸)二丁基锡、二月桂酸二丁基锡；乙酸三丁基锡、二月桂酸双（β-甲氧基羰基乙基）锡和二月桂酸双（β-乙酰乙基）锡。

[0052] 也可以使用氧化锡、硫化锡和硫醇锡。具体的化合物为：氧化双（三丁基锡）、氧

化双（三辛基锡）、双（2- 乙基己基硫醇）二丁基锡和二辛基锡、双十二烷基硫醇二丁基锡和二辛基锡、双十二烷基硫醇双（β - 甲氧基羰基乙基）锡、双（2- 乙基己基硫醇）双（β - 乙酰乙基）锡、双十二烷基硫醇二丁基锡和二辛基锡、三（巯基乙酸 -2- 乙基己酸）丁基锡和辛基锡、双（巯 基乙酸 -2- 乙基己酸）二丁基锡和二辛基锡、（巯基乙酸 -2- 乙基己酸）三丁基锡和三辛基锡、三（羟乙基硫醇 -2- 乙基己酸）丁基锡和辛基锡、双（羟乙基硫醇 -2- 乙基己酸）二丁基锡和二辛基锡、（羟乙基硫醇 -2- 乙基己酸）三丁基锡和三辛基锡（通式为 $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$，其中 R 为 C_{4-8} 烷基）、双（羟乙基硫醇 -2- 乙基己酸）双（β - 甲氧基羰基乙基）锡和双（巯基乙酸 -2- 乙基己酸）双（β - 甲氧基羰基乙基）锡、以及双（羟乙基硫醇 -2- 乙基己酸）双（β - 乙酰乙基）锡和双（巯基乙酸 -2- 乙基己酸）双（β - 乙酰乙基）锡。

[0053] 这里提及的其它锡化合物包括：氢氧化三丁基锡、二乙氧基二丁基锡、二丁氧基二丁基锡、二己氧基二己基锡、二乙酰丙酮二丁基锡、二乙基乙酰乙酸二丁基锡、氧化双（丁基二氯锡）、硫化双（二丁基氯锡）、二氯化二丁基锡和二辛基锡、二硫代乙酸二丁基锡和二辛基锡。

[0054] 在一个实施方案中，该固化剂组合物包含具有催化有效量的催化剂。术语“催化有效量”是指相对于反应物来说催化剂的亚化学计量含量。如本文所用，催化有效量通常为催化剂在每 1,000,000pbw（重量份）的聚异氰酸酯中占大约 10pbw 到大约 5,000pbw，更通常为催化剂在每 1,000,000pbw 的聚异氰酸酯中占大约 100pbw 到大约 2,500pbw。

[0055] 通过使固化剂与活性氢化合物（例如多羟基化合物）组合在一起以形成活性涂料组合物，这样来使用本发明的固化剂组合物。合适的多羟基化合物是本领域已知的，包括（例如）聚酯多元醇和丙烯酸酯多元醇。通过下面对 Tolonate HDT（1,6- 己二异氰酸酯三聚物）进行研究的实施例来说明本发明，但本发明并不仅仅局限于这些例子。

[0056] 实施例

[0057] 在乙酸丁酯 / 甲基戊基甲酮 / 二甲苯混合物（重量比为 1:1:0.5）中制备固化剂组合物的样品，该固化剂组合物包含 Tolonate HDT、BHT、亚磷酸三丁酯（TBP）、亚磷酸三异辛酯（TioP）和二月桂酸二丁锡（DBTDL），其中它们的相对含量在下面表 1 中给出。通过使用其中改变固体百分含量、催化剂浓度、BHT 和亚磷酸酯浓度的筛选实验设计系列来制备这些样品。催化剂浓度以固体百分数为基础。

[0058] 样品在 60℃的烤箱中分别老化 1 周、2 周和 4 周。用配备有程长为 10mm 的比色皿的 Minolta CT-310 比色计来获得老化样品的 APHA 值。将 APHA 值输入到统计设计程序 JMP 中进行数据分析。使用老化四周的样品的 APHA 值建立模型，修正的 R^2 值为 0.84。

[0059] 下列是基于催化剂浓度为 1000ppm 的模型所得到的结果。

[0060] 表 1

[0061]

固体百分数%	亚磷酸酯	苯酚	亚磷酸酯浓度	苯酚浓度	APHA
50	TBP	BHT	0.1	0.1	66
75	TBP	BHT	0.1	0.1	115
75	TioP	BHT	0.1	0.1	128
50	TBP	BHT	0.5	0.5	15
50	TioP	BHT	0.5	0.5	28
75	TBP	BHT	0.5	0.5	63
75	TioP	BHT	0.5	0.5	76
50	TBP	BHT	0.3	0.3	40
75	TBP	BHT	0.3	0.3	88